

Chimie Terminale



Tome 1

Exercices Corrigés

Lycée Seydina Limamou Laye
Guédiawaye

PREFACE

Cet ouvrage, parfaitement conforme aux nouveaux programmes des classes de Terminales S permettra aux candidats au Baccalauréat :

- D'effectuer un travail continu, soutenu et efficace en cours d'année
- De développer des automatismes qui leur permettront de mieux se prendre en charge
- De participer activement aux apprentissages et de se préparer efficacement à l'épreuve de Sciences Physiques du Baccalauréat.

Ce document, véritable outil de travail peut être utilisé après chaque chapitre étudié en classe. Il contient des exercices originaux spécialement conçus en tenant compte des nouvelles approches de l'enseignement des Sciences Physiques.

Pour faciliter l'auto-apprentissage certains exercices sont corrigés à la fin du document.

Nous souhaitons à la lecture de ce document destiné aux élèves, que les collègues nous transmettent leurs critiques et suggestions pour l'amélioration de ce travail. Nous les remercions d'avance.

Les auteurs

ALCOOLS

COLLECTION MOBAMA

L.S.L.L

ALCOOLS

Exercice 1

Donner les noms des composés suivants, préciser ceux qui possèdent un carbone asymétrique.

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_3$
- b) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)OH-CH}_2\text{-CH}_3$
- c) $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$
- d) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CHOH-CH}_3$
- e) $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$
- f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CHO}$
- g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$
- h) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(C}_2\text{H}_5\text{)OH-CH}_3$
- i) $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$
- j) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$

Exercice 2

Ecrire les formules semi-développées des composés suivants :

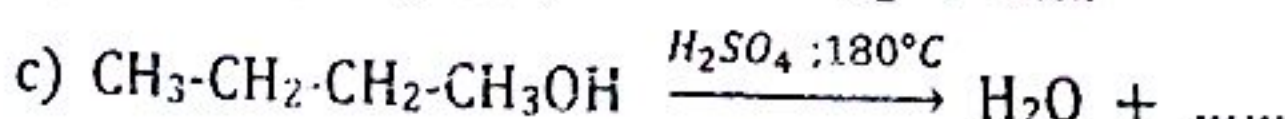
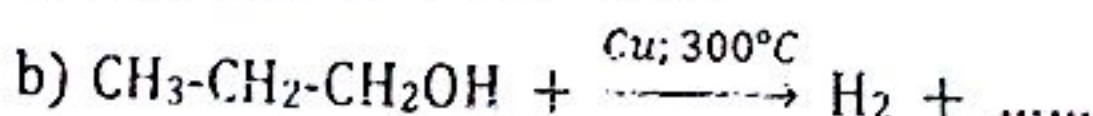
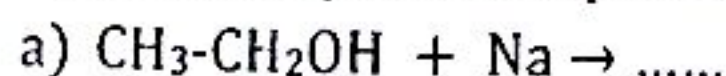
- a) 3-méthylbutan-2-ol
- b) 2-méthylpropan-2-ol
- c) 2-éthylpentan-1-ol
- d) 4-éthyl-3-méthylhexan-3-ol
- e) propan-1,2-diol
- f) phénylméthanol
- g) 3-phénylpropan-1-ol
- h) 3,5-diméthylcyclohexanol

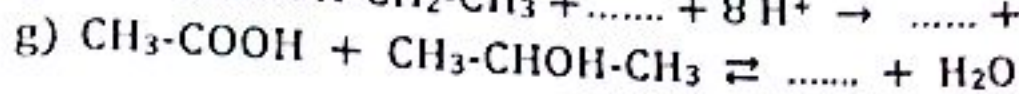
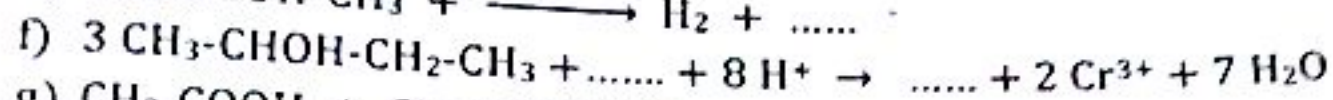
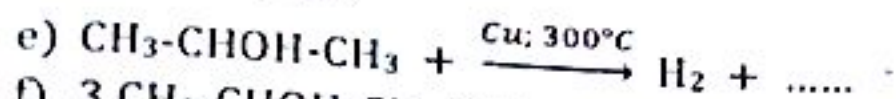
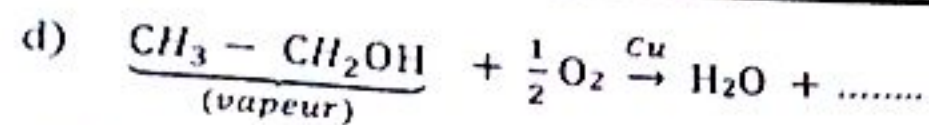
Exercice 3

Ecrire la formule semi développée, le nom et la classe de tous les alcools répondant à la formule brute $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

Exercice 4

Compléter les équations des réactions suivantes en la formule semi-développée et nom du composé manquant :



**exercice 5**

On hydrate le but-2-ène, composé A.

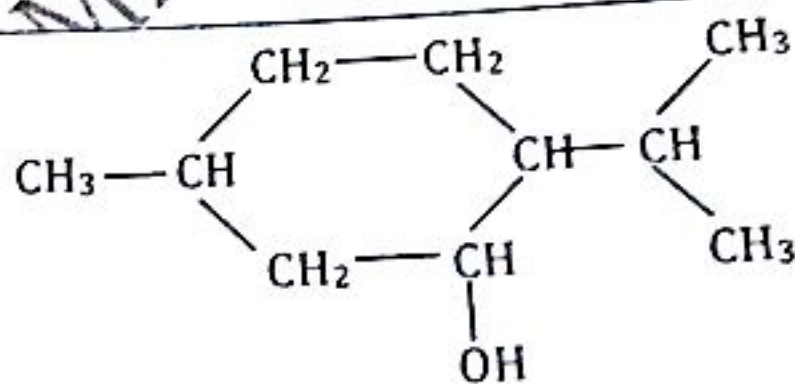
- 1) Quel corps B obtient-on? (Donner sa formule semi-développée et son nom)
- 2) On oxyde ensuite le corps B formé ; quel composé organique C obtient-on ? Le nommer.
- 3) Le rendement de la réaction d'hydratation est de 80%, celui de la réaction d'oxydation 60%, quelle masse de C obtient-on pour 1kg de A initiale ?

exercice 6

Le menthol est le principal constituant de l'arôme de menthe. Sa formule semi-développée est donnée

ci-contre :

1. Quel est le nom du menthol dans la nomenclature officielle ?
2. Quel est le produit d'oxydation du menthol ? Ce produit donne-t-il un test positif avec D.N.P.H ?
3. Ecrire l'équation-bilan de sa réaction d'oxydation par l'ion permanganate en milieu acide.
4. A partir de 9g de menthol on a obtenu par action de l'ion permanganate 75 g de produit. Déterminer le rendement de la réaction.

**Exercice 7**

L'hydratation d'un alcène conduit à un composé oxygéné A renfermant en masse 26,7% d'oxygène.

- 1) Quelle est la formule chimique du corps A ?
- 2) Déterminer sa formule brute et indiquer les différentes formules semi-développées possibles.
- 3) Le produit A est oxydé, en milieu acide par du dichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la 2,4-D.N.P.H mais est sans action sur le réactif de

Schiff ; en déduire, en la justifiant, la formule semi-développée de B et le nom de ce composé.

4) Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcène de départ.

Exercice 8

On oxyde de façon ménagée un mélange d'éthanol et d'éthanal par de l'air en excès en présence de cuivre.

1) Ecrire les équations bilan des réactions.

2) Après l'oxydation totale, on ajoute de l'eau pour obtenir 100 cm³ de solution. On prélève 10 cm³ de cette solution qu'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 2 \text{ mol/L}$. Il faut en verser 7,5 cm³ pour obtenir l'équivalence. Déterminer le nombre de moles d'acide éthanoïque obtenu par la réaction d'oxydation.

3) Calculer la composition massique du mélange initial, sachant que la masse totale était de 6,7g.

Exercice 9

Au laboratoire, on veut s'assurer du contenu de 3 flacons repérés par les lettres a, b et c. On sait que chaque flacon contient un seul alcool parmi le butan-1-ol, le méthylpropan-2-ol et le butan-2-ol.

On ajoute au contenu de chaque flacon quelques gouttes d'une solution de dichromate de potassium acidifiée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

N° du flacon	(a)	(b)	(c)
Résultat de l'action de l'ion dichromate en milieu acide et à froid	Solution orange	Solution verte	Solution verte

1. Ecrire la formule semi-développée de chacun des alcools cités ci-dessus. Préciser leur classe.

2. Peut-on déterminer la nature de l'alcool contenu dans le flacon (a) avec les résultats du test réalisé avec la solution de dichromate de potassium ? Justifie

3. Afin de poursuivre l'identification du contenu des flacons, on chauffe légèrement les solutions vertes obtenues après réaction des alcools contenus dans les flacons (b) et (c). On fait arriver les vapeurs de substances organiques

qui se dégagent dans une solution de réactif de Fehling à l'ébullition ; le produit organique venant du flacon (c) donne un précipité rouge brique alors que celui venant du flacon (b) ne provoque pas de réaction. Attribuer chaque alcool au flacon qui le contient.

4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion dichromate en milieu acide avec l'alcool contenu dans le flacon (b).

Exercice 10

1) L'hydratation en présence d'acide sulfurique de 2,8g d'un alcène produit 3,7g d'un mono alcool saturé (on admettra que la réaction est totale).

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

b) Déterminer la formule brute du mono alcool.

2) On considère trois alcools A, B et C de même formule brute que le mono alcool précédent et dont on désire déterminer la formule semi-développée. Pour cela on réalise les expériences suivantes :

- On ajoute à chacun de ces alcools une petite quantité d'une solution de dichromate de potassium acidifié par l'acide sulfurique. On observe un changement de couleur pour les solutions B et C.
 - L'oxydation ménagée de B conduit à un composé D capable de réagir avec la liqueur de Fehling.
 - L'oxydation ménagée de C conduit à un composé E donnant un précipité jaune avec la 2,4-DNPH et ne réagissant pas avec la liqueur de Fehling.
 - Chauffé en présence d'un catalyseur, une molécule de Bou de A donne une molécule d'eau et la même molécule d'alcène F.
- a) Quel(s) renseignement(s) peut-on déduire de chacun des tests ?
- b) En déduire les formules semi-développées des alcools A, B, et C ainsi que celle de F et nommer les composés A, B, C, D, E et F.

Exercice 11

On hydrate en présence d'acide sulfurique le 2-méthylpropène.

1) Montrer que l'on peut théoriquement obtenir deux alcools. Préciser leurs classes et noms.

2) En réalité un seul alcool est obtenu. Nous allons déterminer lequel.

On introduit 3,7g de cet alcool et 3g d'acide éthanoïque dans un tube, scellé et chauffé.

a) Donner les caractéristiques de la réaction qui se produit.

b) Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis dosé par une solution d'hydroxyde sodium de concentration $c = 2 \text{ mol/L}$. Il faut verser $v = 23,8 \text{ mL}$ de cette solution pour atteindre l'équivalence. Quel est le pourcentage d'alcool estérifié ? Quel est cet alcool ?

On rappelle que pour un mélange équimolaire acide éthanóïque alcool, dans ces conditions, la limite d'estérification est environ 66% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire et 2 à 10% si l'alcool est tertiaire. Dans cet exercice, on néglige l'apport d'ions H_3O^+ dû à l'ajout des quelques gouttes d'acide sulfurique.

Exercice 12

Un alcool de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ a quatre isomères que l'on désignera par A, B, C, D. On dispose de trois de ces isomères A, B, C.

On effectue avec chacun d'eux un essai d'oxydation par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) en milieu acide. A donne le composé A_1 ; B ne réagit pas; C donne le composé C_1 .

1) Ecrire les formules semi-développées des quatre isomères. Donner leur nom et leur classe. Quel est, des quatre isomères A, B, C, D, celui qui ne subit pas d'oxydation ménagée ? Pourquoi ?

2) On soumet ensuite les composés A_1 et C_1 à deux tests : test 1 à la 2,4-D.N.P.H et test n°2 à la liqueur de Fehling.

- A_1 : test 1 positif et test 2 négatif

- C_1 : les deux tests sont positifs.

a) Qu'observe-t-on dans le test 1 ? Quel groupe fonctionnel met-on en évidence ? Quels sont les corps possédant ce groupe fonctionnel ?

b) Quelle propriété met-on en évidence par le test 2 ? A quelle fonction du composé C_1 correspond ce test ?

c) Sachant que C_1 ne possède pas de chaîne carbonée ramifiée, quels sont sa formule semi-développée et son nom ?

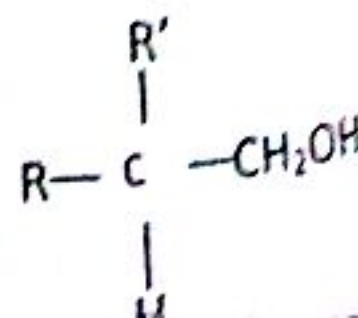
d) Quels sont la formule développée et le nom de A_1 ?

Exercice 13

Un alcool A de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ se présente sous la forme :

R et R' sont des radicaux alkyles.

1 Quelle est la classe de cet alcool ?



On effectue un essai d'oxydation en milieu acide. Ecrire l'équation de la réaction.

2 Pour déterminer la limite d'oxydation, on effectue un essai d'oxydation en milieu basique.

3 On fait réagir l'acide éthanóïque avec l'alcool A.

4 Ecrire l'équation de la réaction.

5 L'acide éthanóïque réagit avec l'alcool A.

6 Quel est le produit de la réaction ?

7 Donner la formule semi-développée du produit.

8 Donner le nom du produit.

9 Quel est le nom de l'acide éthanóïque ?

10 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

11 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

12 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

13 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

14 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

15 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

16 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

17 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

18 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

19 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

20 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

21 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

22 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

23 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

24 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

25 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

26 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

27 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

28 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

29 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

30 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

31 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

32 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

33 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

34 Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóïque.

35 Donner le nom de l'acide éthanóïque.

- 2 On effectue une oxydation ménagée de cet alcool par l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide. Ecrire l'équation-bilan de la réaction dans le cas où la solution oxydante est en excès.
- 3 Pour déterminer la formule complète de l'alcool précédent, on oxyde avec un excès d'oxydant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ une masse égale à 15 g de A. On obtient un composé B. Le composé B est dosé avec une solution de soude de concentration 2 mol.L^{-1} . L'équivalence acido-basique est obtenue lorsqu'on a versé $V_s = 85,2 \text{ mL}$ de solution basique. En déduire la formule semi développée de A et son nom.
- 4 On fait réagir 1,76 g de A avec 1,84 g d'acide méthanoïque.
- 4.1 Ecrire l'équation bilan de cette réaction et donner ses caractéristiques.
- 4.2 L'acide restant est neutralisé cette fois-ci par $11,5 \text{ cm}^3$ de la solution de soude à 2 mol.L^{-1} . Quel est le taux d'estérification de cet alcool dans ces conditions ?

Exercice 14

Un alcool industriel contient deux isomères (A) et (B) de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.
 (A): $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$; (B): $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{OH}$. Le nom courant de l'alcool(A) est: alcool isoamylique.

- 1) Donner le nom systématique de (A) et (B) et leur classe. Quelle isométrie présentent-ils ? Préciser celui qui possède un carbone asymétrique et donner sa propriété physique.
- 2) Donner la représenter de Fischer des deux énantiomères.
- 3) On mélange 12 g d'acide éthanóique avec 17,6 g de (A), on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique et on chauffe à reflux.
 - a) Donner le nom de cette réaction et préciser ces caractéristiques. Quels sont les rôles de l'acide sulfurique et du chauffage.
 - b) Ecrire l'équation de la réaction et donner le nom du produit organique formé.
 - c) Calculer la quantité initiale exprimée en mole de chaque réactif.
 - d) L'analyse du milieu réactionnel au bout d'une heure montre que la masse de produit organique formé est de 13g. Calculer le rendement de cette réaction. Que peut-on en conclure.
 - e) Comment peut-on augmenter le rendement de cette réaction à partir des mêmes réactifs (donner deux réponses).
 - f) Comment peut-on augmenter le rendement en changeant l'un des réactifs.
- 4) On utilise le produit (B). Par réaction ménagée avec une solution diluée de dichromate de potassium acidifiée on obtient un produit C.

a) Quel est le nom systématique du produit C. Citer deux réactifs qui permettent d'identifier C.

b) Ecrire les demi-équations redox puis la réaction d'oxydoréduction du produit (B), ($R-CH_2OH$) par l'oxydant.

c) On ajoute dans la solution précédente un excès de dichromate de potassium en milieu acide, on obtient un produit final (D). Quelle est sa fonction chimique ? Quel est son nom systématique ?

Données : masse molaire des alcools : 88 g/mol ; de l'acide éthanoïque 60 g/mol.

Exercice 15

L'addition d'eau sur un alcène A donne deux composés B et B' dont la proportion en masse d'hydrogène est voisine de 13,63.

1) Déterminer les formules chimiques de B et B'.

2) Déterminer les formules semi-développées possibles des isomères de B et B' ; les nommer.

3) L'oxydation ménagée de B par l'ion permanganate MnO_4^- donne un composé D qui rosit le réactif de Schiff. Dans les mêmes conditions B' donne un composé D' qui donne un test positif avec la 2,4-DNPH, mais reste sans action sur la liqueur de FEHLING.

a) Donner les fonctions chimiques des composés D et D' ; identifier alors les formules semi-développées de B et B', sachant que leur chaîne carbonée sont ramifiées. Quel est le produit majoritaire ?

b) En déduire les formules semi-développées et les noms des composés A, D et D'.

4) Ecrire l'équation-bilan d'oxydoréduction qui permet d'obtenir D à partir de B.

5) Dans un tube scellé maintenu dans un bain-marie à température constante on introduit maintenant 2,3g d'acide méthanoïque et 4,4g de B' ; on obtient entre autre un composé organique E.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante. Donner ses caractéristiques.

b) Après plusieurs jours, il reste 0,92g d'acide méthanoïque. Déterminer le pourcentage d'alcool estérifié ; conclure.

Exercice 16

Quatre tubes à essai contiennent chacun l'isomère d'un alcool saturé A de formule brute C_xH_yO contenant en masse 21,62% d'oxygène

- 1) Déterminer la formule brute de A.
- 2) Ecrire les formules semi-développées des isomères de A et les nommer.
- 3) Pour identifier A, on introduit dans chaque tube à essai une solution acidifiée de permanganate de potassium en défaut.
 - a) Quels tests proposez-vous pour identifier le contenu de chaque tube à essai après l'ajout de permanganate de potassium?
 - b) Déterminer la formule semi-développée et le nom de A sachant que son isomère donne des tests négatifs.
- 4) L'estérification de A par un acide carboxylique B en présence d'acide sulfurique donne le 2-méthylpropanoate d'iso butyle.
 - a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction et indiquer ses caractéristiques.
 - b) Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique dans cette réaction?

Exercice 17

- 1) Donner la formule semi développée, le nom et la classe des 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 :
 - 2.1) On réalise l'oxydation ménagée de ces 4 alcools : A donne A_1 ; B donne B_1 ; C donne C_1 et D ne réagit pas ; en déduire D.
 - 2.2) 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 classe des alcools A et B.
- 3) 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 deux produits majoritaires obtenus A_3 et B_3 subissent 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 ne rosit pas le réactif de Schiff. En déduire A, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 et B, B_1 , B_2 et B_3

Exercice 18

On considère les composés suivants :

- $(A_1): CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH;$
 $(A_2): CH_3-C(CH_3)OH-CH_3;$
 $(A_3): CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3;$
 $(A_4): CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH.$

1. Préciser les noms et les classes de ces alcools

2. Quelles sont les fonctions des produits obtenus par oxydation ménagée des alcools précédents qui peuvent subir cette oxydation ?
3. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée du composé (A) par le permanganate de potassium en milieu acide.
4. On obtient un composé (E) en faisant réagir l'acide propionique avec le composé (A). Ecrire l'équation de la réaction et préciser son nom, ses caractéristiques ainsi que le nom du composé (E).

Exercice 19

- Le 2-méthylbutanal noté A et le 3-méthylbutan-2-ol noté B sont deux composés de formule brute $C_5H_{10}O$.
- 1.1 Donner la formule semi-développée de A et celle de B. Préciser le groupement fonctionnel et donner le nom de la fonction chimique des composés A et B.
 - 1.2 Le 2-méthylbutanal est oxydé par les ions dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide. La solution prend la teinte verte due aux ions Cr^{3+} . Ecrire l'équation de la réaction.
 2. Le 3-méthylbutan-2-ol est oxydé par oxydation d'un alcool. Donner son nom et la formule semi-développée de son alcool.
 3. Cet alcool lui-même peut être oxydé de façon ménagée par l'oxydant d'un hydrocarbure. Donner le nom et la formule semi-développée de l'hydrocarbure.
 4. Donner un test d'identification commun aux deux isomères A et B et un autre test permettant de les différencier en précisant avec lequel des deux composés il est positif.

Exercice 20

1. Quel alcool obtient-on par hydratation du but-1-ène ? On donne les formules semi-développées, leur nom et leur classe.
2. Le but-1-ène se forme pratiquement par un seul alcool A lors de l'oxydation. Cet alcool A est oxydé par l'ion dichromate en milieu acide pour former un composé B. Le composé B réagit avec le 2,4-D.N.P.H. et ne réagit pas avec le réactif de Schiff.
- 2.1 Dire que l'on utilise le D.N.P.H. lors de l'étude d'un composé ?
- 2.2 Dire que l'on utilise le réactif de Schiff lors de l'étude d'un composé ?

2.2 Répondre aux mêmes questions pour le réactif de Schiff. Pourquoi doit-on utiliser successivement ces deux réactifs ?

2.3 Que peut-on affirmer dans le cas du composé B ? Quelle est alors la formule semi développée de l'alcool A ?

Exercice 21

On dispose de cinq (5) flacons A, B, C, D et E contenant chacun un corps pur organique dont on désire déterminer les formules et les noms.

Les renseignements suivants concernant ces composés organiques sont disponibles :

- Ces composés sont constitués chacun des éléments carbone, hydrogène et oxygène.
- Leurs chaînes carbonées sont saturées et sont constituées chacune de trois (3) atomes de carbone.
- Parmi ces cinq composés il y a deux alcools.

- 1) On réalise l'oxydation ménagée des composés A et B par le dichromate de potassium en milieu acide ; on obtient les résultats suivants : A donne C ou D alors que B donne uniquement E. Cette expérience suffit-elle pour identifier les composés A, B, C, D et E ? Justifier votre réponse.
- 2) Afin de préciser les résultats précédents, on utilise la liqueur de Fehling ; on constate que C donne un test positif. Décrire ce test.
- 3) Identifier alors les cinq composés en donnant leur formule semi développée et leur nom.
- 4) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui transforme B en E. On donne le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

Exercice 22

Un flacon contient un corps pur A, liquide de nature inconnue.

Pour déterminer la nature du composé A, on réalise les expériences suivantes :

- Une solution aqueuse de A peut être considérée comme un isolant.
- Le sodium réagit avec le composé A en donnant un dégagement de dihydrogène.
- Par oxydation ménagée en présence de dichromate de potassium, on obtient un corps qui rosit le réactif de Schiff.

On admettra que la molécule de A possède une chaîne carbonée saturée et linéaire.

1. Quelle est la nature du composé A ?
2. On oxyde avec un excès d'oxydant, une masse $m = 10$ g du composé A. On obtient ainsi un autre corps b qui réagit avec la soude ; on obtient l'équivalence acido-basique quand on a versé 135 mL de solution aqueuse de soude de concentration molaire $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution aqueuse contenant la masse de B obtenue par oxydation de 10 g de A. En déduire la masse molaire de A puis sa formule semi-développée et son nom.

Exercice 23

1. On fait réagir l'acide éthanoïque A avec un alcool B, on obtient un composé C et de l'eau. Quel est le nom de la réaction ? Quelles sont ses caractéristiques
2. Le composé C obtenu a pour formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Déterminer les formules semi-développées possibles des isomères du composé C qui ont la même fonction. Préciser le nom du composé correspondant à chaque formule.
3. Le composé B donne par oxydation ménagée un corps D qui donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H et qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.
 - 3.1 Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de l'alcool B.
 - 3.2 Donner un isomère de position et un isomère de fonction de B en précisant le nom de chacun.
 - 3.3 En déduire la formule semi-développée et le nom de C.

Exercice 24

On fait réagir du dichlore sur du propane. Au cours de la réaction il apparaît deux isomères monosubstitués.

1. Ecrire la formule semi-développée de ces deux isomères. Donner leur nom.
2. On sépare par une méthode appropriée l'isomère le plus abondant noté B_1 . Cet isomère B_1 réagit avec l'hydroxyde de sodium par substitution du groupement OH à l'atome de chlore : on obtient du chlorure de sodium et un alcool B_2 . Par oxydation ménagée B_2 donne un composé B_3 qui réagit avec la liqueur de Fehling. En justifiant, écrire les formules semi-développées des composés B_1 , B_2 et B_3 .

L'oxydation ménagée de B_3 donne un acide carboxylique B_4 . On fait réagir B_4 avec B_2 .
Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Rappeler le nom et les caractéristiques de cette réaction.

Exercice 25

L'hydratation d'un alcène A mène à deux alcools B et C (dont l'un est majoritaire).

- 1) L'analyse quantitative montre que chacun de ces deux composés contient en masse 68,18% de carbone. Quelle est la formule brute de B et C ?
- 2) Dans le but d'une identification exacte, d'autres expériences ont été menées.

1^{ère} expérience :

Les oxydants forts usuels ne permettent pas une oxydation ménagée de B.

a) Quelle est la formule semi développée de B ?

b) En déduire :

- Les deux formules développées possibles de C.
- Les deux formules développées possibles de A.

2^{ème} expérience :

Le composé C oxydé par l'ion permanganate en milieu acide donne un composé D qui traité par une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine mène au 2,4-dinitrophénylhydrazone (précipité jaune).

Le nitrate d'argent ammoniacal est sans action sur D.

a) Quelle est la fonction chimique de D ?

b) En déduire :

- La formule semi développée précise de C ;
- La formule semi développée précise de A.

c) Ecrire les deux demi équations redox de la réaction de C avec l'ion permanganate ainsi que l'équation bilan.

Sachant que le rendement de cette réaction est de 90%, calculer la masse de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir 108g de D.

3) On se propose d'étudier expérimentalement la réaction entre l'acide éthanoïque et le composé C.

a) Donner les caractéristiques de cette réaction.

b) A partir d'un mélange d'une mole d'acide éthanoïque et d'une mole de l'autre isomère de C, on obtient les quantités d'ester formé à différents

c) instants ; compléter le tableau et en déduire le pourcentage d'alcool estérifié à la fin de la réaction.

temps (heures)	0	1	2	3	4	5	6	7
nombre de mole d'ester formé (mol)	0	0,39	0,55	0,61	0,64	0,65	0,65	0,65
nombre de mole de C restant (mol)								

Exercice 26

1) On réalise l'oxydation ménagée de 1,48g de l'un de ses isomères, de classe primaire, par une solution acidifiée de dichromate de potassium en excès. Le produit de la réaction est intégralement recueilli dans une fiole jaugée de 100mL et on complète jusqu'au trait de jauge. On obtient ainsi une solution (S). On prélève 10mL de (S) qu'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence acido-basique est atteinte lorsque le volume d'hydroxyde de sodium versé est de 20mL.

c) Déterminer la formule brute de l'alcool.

d) Ecrire les formules semi-développées et les noms possibles de l'alcool traité par la solution de dichromate de potassium. Ecrire les formules-semi-développées et les noms des autres alcools isomères.

Préciser la classe de chaque alcool.

2) La déshydratation des différents isomères notés A, B, C, D en présence d'un déshydratant tel que l'alumine Al_2O_3 à 350°C a donné les résultats suivants :

Alcool	A	B	C	D
Produit(s) obtenu(s) après déshydratation	E	F	F+G	E

De plus une solution acidifiée de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ est sans action sur A

Identifier les composés A, B, C, D, E, F et G en précisant leur formule semi-développée et leur nom. On rappelle que la déshydratation intramoléculaire d'un alcool conduit à un alcène.

On réalise l'oxydation ménagée de D par un excès d'une solution de dichromate de potassium, en milieu acide. D s'oxyde pour donner le composé organique K. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue entre D et le dichromate de potassium. Les couples en jeu sont : K/D et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de K avec A. Quelles sont ses caractéristiques ? Nommer le produit organique obtenu.

Exercice 27

1) Un composé organique A, a pour formule C_xH_yO . La combustion complète de 3,52g de A donne de l'eau et 5L de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de A est $d = 3,04$. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire gazeux est $V_m = 25L \cdot mol^{-1}$.

a) Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète de A.

b) Déterminer la formule brute du composé.

c) Sachant que la molécule de A est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les formules semi-développées possibles de A et les nommer.

2) Afin de déterminer la formule développée exacte de A, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide.

La solution oxydante étant utilisée en défaut, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la DNPH.

a) Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?

b) Quelles sont les fonctions chimiques possibles pour B ?

c) B dont la molécule est chirale, peut réduire une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Préciser la formule semi-développée et le nom du composé organique C obtenu lors de la réaction de B avec la solution de permanganate.

d) Quelle est la formule semi-développée exacte de A ?

3) a) En utilisant les formules brutes de A, B et C, écrire les demi équations électroniques des couples oxydant/réducteur B/A et C/B, puis celles des couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et MnO_4^-/Mn^{2+} , en milieu acide.

b) En déduire les équations bilan des réactions permettant de passer :

- de A à B par action du dichromate de potassium.

de B à C par action du permanganate de potassium.

c) Quel volume minimal de solution de dichromate de potassium de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ faut-il utiliser pour oxyder 3,52g de A en B ?

Exercice 28

Le rendement de l'oxydation bactérienne de l'éthanol contenu dans le vin, en acide éthanique est de 70%. Un vin à 12° contient 12 mL d'éthanol pour 100 mL de vin. Déterminer la masse d'acide éthanique que l'on peut obtenir en laissant 1L de vin s'oxyder à l'air libre.

Donnée : masse volumique de l'éthanol : $\rho = 0,78 \text{ g.mL}^{-1}$.

Exercice 29

Un diol dont la molécule n'est pas cyclique a pour formule $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

1. Quelle particularité ce diol présente-t-il ?
2. Donner les formules semi-développées et les noms de tous les diols de ce type dans le cas où $n=5$.

On exclura les composés peu stables c'est-à-dire :

- Les cas où les groupes hydroxyle sont liés au même atome de carbone
- Les cas où un groupe hydroxyle est lié à un atome de carbone trigonal

Exercice 30

1. Ecrire la formule semi-développée du propane-1,2,3-triol (ou glycérol)
2. On fait réagir le glycérol avec un acide carboxylique de formule R-COOH . Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

3. On fait réagir le glycérol avec un mélange d'acides carboxyliques de formules $\text{R}_1\text{-COOH}$ et $\text{R}_2\text{-COOH}$. Quelles sont les formules semi-développées des triglycérides que l'on peut obtenir ? Combien y a-t-il d'isomères comportant deux groupes R_1 et un groupe R_2 ?

4. On fait réagir le glycérol avec un mélange d'acides carboxyliques de formules $\text{R}_1\text{-COOH}$, $\text{R}_2\text{-COOH}$ et $\text{R}_3\text{-COOH}$. Combien de triglycérides différents peut-on obtenir ? Ecrire leurs formules semi-développées.

Exercice 31

1. Ecrire les formules semi-développées :

➤ De l'éthane-1,2-diol (ou glycol)

- De l'acide benzène-1,4-dioïque (ou acide téréphtalique)
- On réalise la condensation entre ces deux composés.
- 2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de formation du dimère issu de la condensation.
- 2.2 Nommer les groupes fonctionnels présents dans ce dimère.
- 2.3 Pourquoi le dimère peut-il à son tour réagir avec l'une ou l'autre de ces molécules ?
- 3. Le polymère obtenu à partir de ces composés est commercialisé sous le nom de TERGAL.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de polymérisation en donnant la formule semi-développée du motif du polymère obtenu.
- Un industriel disposant d'une tonne de glycol désire produire du tergal.
- En supposant que le rendement de la réaction est de 100%. Calculer la masse d'acide nécessaire et la masse de tergal obtenu.

Exercice 32

On appelle « ose » un groupe de molécules organiques appartenant à la famille des glucides appelés aussi « hydrates de carbone » car de formule générale : $C_n(H_2O)_n$.

➤ **Partie I :** Le plus simple des oses est le 2,3-hydroxypropanal (ou glycéraldéhyde)

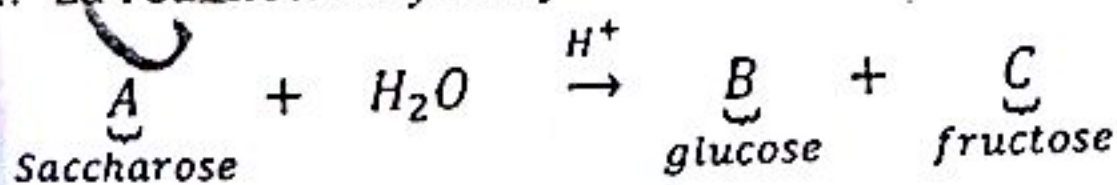
1. Donner sa formule semi-développée.
2. Cette molécule est-elle chirale ? pourquoi ?

➤ **Partie II :** Le nom officiel du sucre utilisé en cuisine est saccharose. Le saccharose s'hydrolyse en milieu acide en fructose et en glucose. Les formules semi-développées de ces deux oses sont :

fructose : $HO-CH_2-CHOH-CHOH-CHOH-CO-CH_2OH$

glucose : $HO-CH_2-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO$

3. Donner les formules brutes de ces deux oses.
4. La réaction d'hydrolyse du saccharose a pour équation-bilan :



Donner la formule brute du saccharose.

5. Les molécules de glucose et de fructose possèdent-elles des carbones asymétriques ? Lesquels ?
6. Reconnaître les différentes fonctions chimiques présentes dans chacune de ces deux molécules.

7. On effectue un test à la liqueur de Fehling avec le glucose et le fructose.
- 7.1 Dire pour chaque ose si le test est positif ou négatif. Justifier.
- 7.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction produite.

Exercice 33

1. Un composé bi fonctionnel A contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a la composition centésimale massique suivante :

- carbone : 32,43%.
- oxygène : 64,86%.

Sa densité par rapport à l'air est $d = 2,55$. Déterminer sa masse molaire moléculaire et en déduire sa formule brute.

La solution aqueuse du composé A prend une couleur jaune en présence de bleu de bromothymol (B.B.T). Par ailleurs, on fait réagir le composé A avec de la liqueur de Fehling : on observe après chauffage, la formation d'un précipité rouge-brique.

- 1.1 Quelles informations peut-on déduire des tests précédents ?
- 1.2 Ecrire la formule semi-développée du composé A.
2. Le composé A, traité par une solution diluée de dichromate de potassium en milieu acide, prend une coloration verte.
- 2.1 Que peut-on en déduire ?
- 2.2 Ecrire les deux demi-équations électroniques d'oxydation et de réduction. En déduire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction traduisant l'action des ions dichromate sur le composé A.
3. Le composé A peut être obtenu par oxydation ménagée incomplète d'un autre composé bi fonctionnel B dont les groupes fonctionnels sont identiques. Par action du sodium métallique (sans trace d'eau) sur le composé B, les deux groupes fonctionnels réagissent. Il se forme un composé ionique D avec un dégagement gazeux.
- 3.1 Identifier le composé B en précisant sa formule semi-développée et son nom systématique.
- 3.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite.

Un alcootest est constitué d'un tube de verre gradué ayant 8 cm de long et contenant $11,6 \cdot 10^{-4}$ mol de dichromate de potassium acidifié déposé sur un support inerte. Un ballon en plastique d'une capacité de 1 L, fixé à l'une de ses extrémités, doit être gonflé par l'utilisateur, qui souffle par l'autre extrémité du tube. Lorsque l'air expiré est chargé de vapeurs d'éthanol, l'oxydation totale de cet alcool en acide éthanoïque provoque le virage de l'orangé au vert de tout ou d'une partie du contenu du tube. Le repère situé à la moitié du tube est atteint pour une alcoolémie de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ d'éthanol dans le sang.

- 1) Sachant que la réaction d'oxydation se fait à raison de 3 moles d'éthanol pour 2 moles d'ion dichromate, calculer la quantité d'éthanol par litre d'air expiré, correspondant à une alcoolémie de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$.
- 2) Un automobiliste a fait virer un alcootest sur une longueur de 5,5 cm ; déterminer son alcoolémie sanguine.
- 3) Sachant que le taux d'alcoolémie diminue en moyenne de $0,15 \text{ g.L}^{-1}$ par heure, combien de temps devra-t-il attendre avant de pouvoir reprendre la route, son alcoolémie étant inférieure au maximum autorisé, c'est-à-dire $0,8 \text{ g.L}^{-1}$?

Exercice 35

Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence à passer immédiatement dans le sang, essentiellement au niveau de l'estomac et de l'intestin, pour être distribué dans tout l'organisme. La quasi-totalité de l'alcool présent dans le sang est alors progressivement oxydé par le foie (la quantité non transformée est éliminée via l'haleine, les urines et la sueur). Le code de la route définit la conduite à l'état d'ivresse comme la conduite de tout véhicule lorsque la concentration d'alcool est supérieure ou égale à $0,50 \text{ g/L}$ dans le sang ou bien supérieure ou égale à $0,25 \text{ mg/L}$ dans l'air expiré. Pour doser l'éthanol présent dans un échantillon de sang humain, on propose la méthode suivante : on prélève un volume de sang que l'on dissout dans une solution d'acide picrique. On distille l'ensemble et on récupère le distillat ($V_1 = 5,0 \text{ mL}$) contenant la totalité de l'éthanol initialement présent dans l'échantillon de sang. Le distillat est ensuite dosé par un mélange sulfochromique (solution de dichromate de potassium et d'acide sulfurique).

La concentration molaire en ion dichromate contenus dans une solution titrante est $C_2 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé un volume de dichromate de potassium $V_2 = 15,8 \text{ mL}$.

- 1) Ecrire les demi-équations des couples d'oxydoréduction mis en jeu puis l'équation de la réaction support du dosage.
- 2) Définir l'équivalence du titrage et montrer qu'à l'équivalence, les quantités de matière de l'alcool dans le distillat dosé et les ions dichromates versés à l'équivalence vérifient la relation : $n_{\text{(alcool)}} = 1,5 n_{\text{(ions dichromate)}}$.
- 3) Calculer les concentrations molaires C_1 et massique C_m de la solution alcoolique et conclure.

Exercice 36

Le degré alcoolique d'un vin est le pourcentage volumique d'alcool mesuré à une température de 20°C .

Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin (acides, matières minérales, sucres, esters,...) en réalisant une distillation. Cette méthode de séparation ne permet pas d'obtenir de l'éthanol pur mais un mélange eau - éthanol dont les proportions sont constantes. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'eau au vin pour être sûr de recueillir pratiquement tout l'éthanol contenu dans celui-ci.

La solution aqueuse d'éthanol est ensuite ajustée à 100 mL avec de l'eau distillée. Puis l'alcool est oxydé quantitativement en acide acétique (éthanoïque) par un excès de dichromate de potassium. L'oxydant excédentaire est ensuite dosé par une solution de sel de Mohr $[\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Ce dosage est appelé dosage indirect (ou en retour).

Extraction de l'éthanol : Pour ce dosage, on prélève 10,0 mL de vin étiqueté 12 degrés auxquels on ajoute environ 50 mL d'eau. On distille ce mélange et on recueille un volume de 42 mL de distillat (noté S_1). On considère qu'il contient alors tout l'éthanol du vin.

Préparation de la solution à titrer : On complète S_1 à 100,0 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution notée S_2 . S_2 contient donc l'éthanol présent dans les 10 mL de vin prélevé, dilué 10 fois.

Réaction entre éthanol et dichromate de potassium : Dans un erlenmeyer, on mélange $V_0 = 10,0$ mL de solution S_2 , $V_1 = 20,0$ mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et environ 10 mL d'acide sulfurique concentré. On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes. On obtient alors une solution verdâtre appelée S_3 .

- 1) Ecrire l'équation de la réaction support du dosage.
- 2) Justifier la relation $n_{\text{(alcool)}} = 1,5 n_{\text{(ions dichromate)}}$.
- 3) Montrer que les quantités de matière de l'alcool dans le distillat dosé et les ions dichromates versés à l'équivalence vérifient la relation : $n_{\text{(alcool)}} = 1,5 n_{\text{(ions dichromate)}}$.
- 4) Dosage indirect (ou en retour).
- On dose alors l'excès de dichromate par une solution de sel de Mohr $[\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$. Le volume de solution de sel de Mohr consommé (repérée à l'échelle de la burette) est noté V_{eq} .
- a) Ecrire l'équation de la réaction support du dosage.
- b) Montrer que les quantités de matière de l'excès de dichromate et de l'ion fer(II) consommé vérifient la relation : $n_{\text{(excès dichromate)}} = n_{\text{(ion fer(II))}}$.
- 5) Déterminer :
- a) la quantité de matière d'excès de dichromate.
- b) le degré alcoolique du vin.
- 5) L'étiquette du vin indique un degré alcoolique de 12. Cette indication est-elle correcte ? Justifier.
- d'un densimètre.
- La densité du vin est notée d_{vin} . Les densités des solutions de sel de Mohr et d'acide sulfurique utilisées sont notées d_{Mohr} et $d_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ respectivement. Le dosage est réalisé à 21°C . Le degré alcoolique du vin est-il en accord avec l'étiquette ? Justifier.
- Couples oxydant-réducteur : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / \text{CH}_3\text{COOH}$.

1) Ecrire l'équation de la réaction entre l'ion dichromate et l'éthanol.

2) Justifier la couleur de la solution S_3 .

3) Montrer que la relation entre la quantité n_0 d'éthanol oxydé et la quantité $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ restant d'ions dichromate restant après cette oxydation est :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_1 V_1 - \frac{2}{3} n_0$$

4) Dosage de l'excès de dichromate de potassium :

On dose alors les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr de concentration $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence (repérée à l'aide d'un indicateur de fin de réaction) est $V_2 = 7,6 \text{ mL}$.

a) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions fer II et les ions dichromate

b) Montrer que : $n_0 = \frac{3}{2} C_1 V_1 - \frac{1}{4} C_2 V_2$. Faire l'application numérique.

5) Déterminer :

a) la quantité de matière d'éthanol contenue dans 100 mL de vin.

b) le degré alcoolique du vin étudié. Masse volumique éthanol $\rho = 0,78 \text{ g/mL}$.

6) L'étiquette de la bouteille indique que le vin a un degré alcoolique $d = 12^\circ$.

Cette indication est le résultat d'un contrôle (alcoométrie directe) réalisé à l'aide d'un densimètre (aussi appelé alcoomètre) directement gradué en degré alcoolique. La densité (donc le degré alcoolique) varie avec la température et les densimètres utilisés sont étalonnés pour 20°C . Pour comparer le résultat du dosage précédent réalisé à 21°C et l'indication portée sur l'étiquette, il faut apporter une correction au degré lu sur l'étiquette (voir tableau ci-dessous). Quelle correction doit-on apporter à la valeur $d = 12^\circ$ inscrite sur l'étiquette ? Le résultat du dosage est-il alors en accord avec la valeur corrigée de ce degré ?

Couples oxydant réducteur mis en jeu :

acide éthanoïque (incolore)/alcool éthylique (incolore) ; ion dichromate (orange)/ion chrome III (vert) ; ion fer III (rouille)/ion fer II (verdâtre).

$t^\circ\text{C}$

Degré alcoolique à $t^\circ\text{C}$ sur l'alcoomètre

	10	11	12	13	14
18	+0,34	+0,36	+0,39	+0,42	+0,45
19	+0,17	+0,18	+0,20	+0,21	+0,23
21	-0,17	-0,18	-0,19	-0,20	-0,21
22	-0,37	-0,40	-0,42	-0,44	-0,46

Exemple : on lit sur l'alcoomètre 14 % à 18°C ; à 20°C : $14 + 0,45 = 14,45$ degrés.

Exercice 37 Teneur en alcool d'un apéritif

On distille $V_0 = 20,00\text{ mL}$ de cet apéritif additionné de 100 mL d'eau. Le distillat est recueilli dans une fiole jaugée de $V = 250,0\text{ mL}$.

Lorsqu'on a 60 mL de distillat qui contient alors tout l'éthanol de la boisson alcoolisée, on complète avec de l'eau jusqu'au trait de jauge : soit S la solution obtenue.

1) On prélève $V_1 = 10,00\text{ mL}$ de la solution S, on ajoute $V_2 = 20,00\text{ mL}$ d'une solution de dichromate de potassium et 10 mL d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} . On bouche le vase à réaction et on laisse évoluer le mélange pendant 20 minutes. C'est l'essai (E).

D'autre part, on réalise un témoin (T) en remplaçant les 10,00 mL de la solution S préparée par $V_2 = 10,00\text{ mL}$ d'eau désionisée. L'essai (E) et le témoin (T) sont obtenus par une solution fraîchement préparée de sel de Mohr $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ en pesant 20,980 g de sel de Mohr et en le dissolvant dans une fiole jaugée de 100,0 mL.

Il a fallu verser $V_E = 8,65\text{ mL}$ pour l'essai (E) et $V_T = 23,00\text{ mL}$ pour le témoin (T). On introduit les ions dichromates en quantité connue mais en excès. L'éthanol s'oxyde alors en acide éthanoïque.

Écrire les demi-équations électroniques d'oxydoréduction qui interviennent lors de la préparation de l'essai (E) et en déduire l'équation bilan.

2) Écrire les demi-équations électroniques d'oxydoréduction et l'équation-bilan

- qui interviennent lors du dosage du témoin (T). Indiquer le rôle de l'acide sulfurique.
- 3) Calculer la concentration C en ions fer (II) de la solution de sel de Mohr préparée.
 - 4) Exprimer littéralement et calculer le nombre de moles de dichromate de potassium utilisés dans l'essai (E) et le témoin (T).
 - 5) Exprimer littéralement et calculer le nombre de moles de dichromate de potassium excédentaires lors de la préparation de l'essai (E).
 - 6) En déduire le nombre de moles d'éthanol dans la prise d'essai de volume V_e .
 - 7) La définition légale dit : « le titre alcoométrique volumique d'une boisson alcoolisée est égal au volume d'éthanol pur exprimé en mL contenu dans 100 mL de boisson alcoolisée, les volumes étant mesurés à 20°C ». Déterminer le titre alcoométrique de l'apéritif analysé avec une précision de 2 %.
- Données : $M(\text{sel de Mohr}) = 392,16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{éthanol}) = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$; Masse volumique de l'éthanol à 20°C : $\rho = 789 \text{ kg.m}^{-3}$;
- Potentiels redox : $E^0(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,05 \text{ V}$; $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$; $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

Exercice 38

On se propose de doser l'alcool dans le sang d'un automobiliste. On prélève $V_0 = 5 \text{ mL}$ de sang que l'on dissout dans 75 mL d'acide picrique. On distille et on récupère $V_1 = 50 \text{ mL}$ de distillat contenant la totalité de l'alcool. Dans un erlenmeyer on introduit $V_2 = 20 \text{ mL}$ de distillat et $V_3 = 10 \text{ mL}$ d'une solution sulfochromique (dichromate de potassium dans l'acide sulfurique) de concentration $C_3 = 17 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. On bouche et on laisse agir 10 min. On ajoute ensuite $V_4 = 100 \text{ mL}$ d'iodure de potassium à $C_4 = 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium à $C_5 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est $V_6 = 10,95 \text{ mL}$.

On répète la même opération avec 5 mL d'eau distillée et 75 mL d'acide picrique. On traite le volume $V'_2 = 20 \text{ mL}$ de distillat selon le même ordre opératoire. Le dosage du diiode formé nécessite $V'_5 = 12,75 \text{ mL}$ de thiosulfate de sodium.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de l'oxydation de l'éthanol, par les ions dichromate, en acide éthanoïque.
- 2) Ecrire l'équation-bilan support du dosage du diiode par le thiosulfate et, vérifier dans le protocole que l'ion iodure est en excès.
- 3) Déterminer la quantité de matière d'alcool dans les 20 mL du premier distillat. En déduire la quantité de matière d'ions dichromate réagissant avec l'alcool.

Exercice 40

Lors d'une séance de travaux pratiques, le professeur remet aux élèves une bouteille dont l'étiquette indique ; $C_4H_{10}O$. Les élèves doivent prouver qu'il s'agit d'un alcool et, dans ce cas, déterminer sa formule développée et sa classe.

2) Rappeler ce qu'on appelle un alcool.

3) Pour déterminer expérimentalement qu'il s'agit d'un alcool les élèves le font réagir avec le sodium. Rappeler l'équation bilan de cette réaction.

4) Ecrire toutes les formules semi développées possibles pour cet alcool et les nommer.

5) Ayant constaté que le contenu de la bouteille est un alcool, deux élèves entreprennent de procéder à son oxydation ménagée.

a) Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?

b) Quels sont les produits de l'oxydation ménagée d'un alcool ?

c) Quels sont les tests qui permettent de les distinguer les uns des autres ?

6) Un élève procède à l'oxydation ménagée par le permanganate de potassium.

a) A quels produits de réaction conduit-il ?

b) Si l'oxydant est en excès l'élève peut-il ou non prouver qu'il y a bien eu oxydation ? Justifier votre réponse.

7) On procède avec l'oxydant en défaut.

a) On désigne par A_1 le produit de l'oxydation de l'alcool.

Qu'est-ce qui prouve qu'il y a bien oxydation ?

b) Un élève verse une goutte de D.N.P.H. dans la phase contenant A_1 . Il n'observe aucun précipité. Quelle conclusion peut-il tirer ?

c) Son camarade procède à son tour au test à la D.N.P.H. Il conclut qu'il y a eu oxydation. Comment a-t-il procédé ?

8) Les deux élèves recommencent l'oxydation avec l'oxydant en défaut et recueillent la phase contenant A_1 . Avec précaution, ils y versent un peu de liqueur de Fehling.

Avec A_1 la liqueur de Fehling produit un précipité rouge brique.

a) Quelle est la nature de A_1 ?

b) Quelles sont les formules semi-développées compatibles avec l'alcool donné aux élèves ?

ANNES

COLLECTION MOBAMA 20

Exercice

Donner

- a) CH
- b) CH
- c) CH
- d) C
- e) C
- f) CH
- g) C
- h) C
- i) C
- j) CH

Exercice

Ecrire

- a) n
- b) n
- c) n
- d) 2
- e) 2
- f) n
- g) n
- h) n
- i) b
- j) d

Exercice

1) La

a)

dis

AMINES

Exercice 1

Donner le nom et la classe des composés suivants :

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
- b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
- c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$
- d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_3$
- e) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
- f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
- g) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$
- h) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH-C}_2\text{H}_5$
- i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$
- j) $\text{CH}_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Exercice 2

Ecrire la formule semi-développée des amines suivantes :

- a) méthamine
- b) N-méthylpropan-1-amine
- c) N-méthylpentan-3-amine
- d) 2-méthylpentan-3-amine
- e) 2-éthylbutylamine
- f) N,N-diméthylméthamine
- g) N,N-dipropylbutan-1-amine
- h) iodure de tétraméthylammonium
- i) bromure de diméthyl-éthyl-phénylammonium
- j) diphenylamine

Exercice 3

1) La formule brute d'une amine est $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.

a) Ecrire les différentes formules semi-développées de ce composé, les nommer et dire à quelles classes d'amine appartiennent-elles?

b) Identifier les composés chiraux ?

2) Deux amines différentes ont la même formule brute C_2H_7N . Quelles sont leur formule semi-développée et leur nom ?

Exercice 4

Compléter les équations des réactions chimiques suivantes. On écrira les formules semi-développées on nommera les composés intervenant dans chaque réaction.

- a) $CH_3-CH_2-NH_2 + CH_3-I \rightarrow \dots\dots\dots$
- b) $CH_3-CH_2-NH_2 + Cu^{2+}_{aq} \rightarrow \dots\dots\dots$
- c) $CH_3-CH_2-NH-CH_3 + CH_3-CH_2-I \rightarrow \dots\dots\dots$
- d) diméthylamine + eau $\rightarrow \dots\dots\dots$
- e) $CH_3I + (CH_3)_3N \rightarrow \dots\dots\dots$

Exercice 5

On envoie un courant d'ammoniac en excès dans une solution contenant de l'iodométhane. Quels sont tous les composés qui sont susceptibles de se former dans le milieu réactionnel ?

Exercice 6

On considère une monoamine primaire saturée B contenant 23,7% en masse d'azote.

- 1) Ecrire 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.
- 2) Déterminer la formule brute de l'amine B, ses formules semi-développées et leur nom.
- 3) Identifier B sachant que l'atome de carbone relié à l'atome d'azote est lié à deux autres atomes de carbone.

Exercice 7

- 1) Ecrire les formules générales des trois classes d'amines aliphatiques (amines saturées non cycliques).
- 2) Montrer que la formule brute d'une monoamine saturée non cyclique contenant n atomes de carbone est $C_nH_{2n+3}N$.

- Le pourcentage en masse d'azote d'une monoamine A saturée non cyclique est 23,7%.
- Déterminer la formule brute de A.
 - Donner les noms, les formules semi développées et les classes des isomères possibles de cette amine.
 - Identifier l'amine A sachant que l'atome d'azote est relié à un atome d'hydrogène.

Exercice 8

- Quelle est la formule brute des monoamines primaires saturées non cycliques contenant n atomes de carbone?
- Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote contenu dans une telle molécule.
 - Une masse de 11,4g d'une telle amine contient 2,2g d'azote. Déterminer n ; donner la formule brute et écrire les formules semi-développées et les noms possibles de cette amine primaire.

Exercice 9

Une amine A contient en masse 23,7% d'azote dans sa molécule.

- Trouver sa formule brute.
- Ecrire les formules semi-développées de toutes les amines isomères de A et donner leur nom.
- On fait réagir l'amine secondaire isomère de A avec de l'acide éthanoïque. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le composé B obtenu. Préciser sa fonction chimique.
- On fait réagir l'iodure de méthane sur une amine primaire C. On obtient entre autres l'amine secondaire isomère de A. Ecrire l'équation-bilan et identifier C.

Exercice 10

On considère les monoamines primaires saturées non cycliques.

- Donner la formule moléculaire (ou brute) d'une telle amine contenant n atomes de carbone. Exprimer, en fonction de n , le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
- Une masse de 15g d'une telle amine contient 2,9g d'azote, quelle est sa formule moléculaire? Ecrire les formules semi-développées des isomères possibles de ces amines primaires et donner leur nom.
- On considère une solution aqueuse de l'amine primaire à chaîne linéaire.

Son pH est-il inférieur ou égal à celui d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration ?

Exercice 11

On considère une monoamine secondaire à chaîne carbonée saturée non cyclique A. L'analyse d'un échantillon d'une telle amine montre qu'elle contient en masse 4,62 fois plus de carbone que d'hydrogène.

- 1) Quelle est la formule brute de cette amine
- 2) Ecrire les formules semi-développées possibles de l'amine secondaire et donner leur nom.
- 3) Identifier A sachant qu'elle possède un carbone asymétrique.

Exercice 12

On donne la formule générale C_xH_yN d'une amine aromatique comportant un seul cycle benzénique.

- 1) Exprimer x et y en fonction de n, n désignant le nombre d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle benzénique.
- 2) La microanalyse d'une telle amine fournit un pourcentage en masse de 11,57 % d'azote.
 - a) Déterminer n.
 - b) Donner les différents isomères et leur nom.

Exercice 13

2) En combien de classes les amines peuvent-elles être réparties ?

Donner un exemple de chaque classe en précisant le nom du corps.

Etablir la formule générale des amines, identique pour toutes les classes.

3) Pour déterminer la formule brute d'une amine saturée, on dissout 0,59g de l'amine dans un peu d'eau. Puis on ajoute de l'acide chlorhydrique de concentration molaire $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence acido-basique est obtenue pour 20mL de la solution acide.

- a) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre les solutions d'amine et d'acide chlorhydrique.
- b) Calculer la masse molaire de l'amine et en déduire sa formule brute.
- c) Ecrire les formules semi développées des amines isomères possibles et indiquer la classe d'amine à laquelle appartient chacune d'elles.

exercice 14
considère
un seul c
Exprime
rtie du c
La micro
13,08 %
2.a- Dété
2.b- Ecr
L'un de
traite p

exercice
Soit un
i obtie
nique
1 Ecri
2 Que
3 Que
olide i
. Une
= 0,2
éduir
on no

exercice
On co
traité
chlor
M =
1. Q
n
2. L
Q

exercice 14

considère une amine aromatique de formule générale C_xH_yN ne comportant un seul cycle.

Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.

La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse 13,08 %.

2.a- Déterminer n .

2.b- Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.

L'un des isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on traite par de l'iodométhane ? On supposera que l'amine de départ est en excès.

exercice 15

Soit une amine tertiaire A. Par action sur du 1-iodobutane en solution dans l'éther, on obtient un précipité blanc ; l'analyse de ce corps montre qu'il s'agit d'un solide ionique chiral.

1 Ecrire l'équation de la réaction.

2 Quelle propriété des amines cette réaction met-elle en évidence ?

3 Que pouvez-vous en déduire concernant les groupes alkyles liés à l'azote dans le solide ionique chiral ?

Une solution aqueuse de l'amine A, de concentration molaire

$c = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, a été obtenue en dissolvant 20,2 g d'amine pour 1 L de solution. En

déduire sa masse molaire, sa formule brute, et sa formule semi-développée. Quel est son nom ?

Exercice 16

On considère une amine B ne comportant que des groupes alkyles. Cette amine B,

traitée par du chlorométhane ne peut conduire qu'à une amine tertiaire et à un

chlorure d'ammonium quaternaire de masse molaire moléculaire

$M = 150,5 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Quelles sont les formules semi-développées envisageables pour B ? Donner leur nom.

2. L'amine B peut être obtenue par action du 2-chloropropane sur une autre amine

Quelles sont les formules précises des amines B et B' ?

Exercice 17

On considère une amine renfermant n atomes de carbone.

1. Calculer, en fonction de n sa densité par rapport à l'air.
2. Donner l'expression du pourcentage en masse x de l'azote dans l'amine.
3. Etablir la relation entre x et n .
4. Appliquer ces résultats à l'éthylamine

Exercice 18

L'analyse d'un échantillon d'une amine secondaire a donné les résultats,

suivants : $\%C = 61,02$; $\%H = 15,25$

1. Déterminer la formule brute de l'amine. Donner sa formule semi-développée et son nom.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de la réaction de l'amine avec l'eau.
3. Avec quel acide faut-il faire réagir l'amine précédente pour obtenir la N,N-diéthylpropanamide ?

Exercice 19

Une amine A de formule brute $C_4H_{11}N$ réagit sur l'iodoéthane en au moins deux étapes.

- 1) Que peut-on en conclure quant à la classe de l'amine ?
- 2) Lors de l'action de l'iodoéthane sur A, on constate qu'une mole de A peut fixer deux moles d'iodoéthane. La classe de l'amine est-elle totalement déterminée ? Quelles sont les formules semi-développées possibles pour l'amine A ?

3) Quand on fait réagir un excès d'iodométhane sur l'amine A, on obtient un composé de formule : $[(CH_3)_3N-CH_2-CH_2-CH_3]^+ I^-$.
En déduire la formule semi-développée de A.

4) L'amine a-t-elle des propriétés acido-basiques ? Si oui, quelle en est l'origine ? Quel produit obtient-on par action de A sur une solution de chlorure d'aluminium ?

Exercice 20

Une amine primaire A, de formule brute $C_5H_{13}N$, comporte dans sa molécule un carbone asymétrique.

1. Entre quelles formules semi-développées peut-on hésiter ?

Traité
ammon
u 2-iodo
équation
Donne

Exercice 2

On dissou
olution. C
chlorhydr
orsqu'on
En déd
L'actio
une am
formul
On sait
Donne
Ecrire
quater

Exercice 2

On consid
alkyle.
4) Quelle
5) A 25°C
On verse
d'acide ch
L'équival
d) Calcule
e) Déterm
f) Quelle e
g) Donner
le carbone

COLL

Traitée par l'iodométhane en excès, l'amine A conduit à un iodure ammonium quaternaire B. Le composé B peut, par ailleurs, être obtenu par action du 2-iodopentane sur la N,N-diméthylméthanamine (ou triméthylamine). Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le 2-iodopentane et la triméthylamine. Donner les formules semi-développées et les noms des composés A et B.

Exercice 21

On dissout 7,5 g d'une amine saturée A dans de l'eau pure de façon à obtenir 1 l. de solution. On dose un volume $V = 40 \text{ mL}$ de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue lorsqu'on a versé un volume $V_a = 20,5 \text{ mL}$ d'acide.

1. En déduire la masse molaire moléculaire de l'amine A et sa formule brute.
2. L'action de l'iodométhane sur l'amine A permet d'obtenir une amine secondaire, une amine tertiaire et un iodure d'ammonium quaternaire. Quelles sont les formules semi-développées possibles pour l'amine A ?
3. On sait par ailleurs, que l'amine A possède un atome de carbone asymétrique. Donner le nom de l'amine A.
4. Ecrire les formules semi-développées des amines et de l'ion ammonium quaternaire obtenus par action de l'iodométhane sur l'amine A. Les nommer.
5. L'ion ammonium quaternaire présente-t-il des propriétés nucléophiles ? Justifier.

Exercice 22

On considère une amine primaire de formule R-NH_2 dans la quelle R est un groupe alkyle.

4) Quelle est l'équation bilan de la réaction de cette amine avec l'eau ?

5) A 25°C , cette amine est un liquide de masse volumique $0,75 \text{ kg.L}^{-1}$.

On verse progressivement cette amine dans un volume $V_A = 200 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_A = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est observée lorsqu'on a versé $V_B = 4,6 \text{ mL}$ d'amine.

d) Calculer la concentration molaire de l'amine.

e) Déterminer la masse molaire de l'amine.

f) Quelle est la formule brute de l'amine primaire considérée ?

g) Donner la formule semi développée possible et le nom de cette amine sachant que le carbone porteur du groupe amine n'est pas lié à un atome d'hydrogène.

Exercice 23

1) On considère un composé organique A essentiellement formé de carbone, d'hydrogène et d'azote de formule générale $C_xH_yN_z$.

La combustion d'une masse $m = 0,2500$ g de A donne une masse $m' = 0,5592$ g de dioxyde de carbone. La destruction d'une même masse de A, libère un volume $V = 0,0952$ L d'ammoniac ; volume mesuré dans les conditions normales.

Par ailleurs la densité de vapeur de A est voisine de 2,03.

Déterminer la formule brute de A. En déduire que A est une amine aliphatique.

2) Pour confirmer les résultats précédents, on dissout une masse $m = 14,75$ g de A dans 500 ml d'eau. On prélève 20 mL de cette solution que l'on dose, en présence de B.B.T, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le virage de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume $V_a = 10 \text{ mL}$ d'acide versé. Déterminer la masse molaire de A et en déduire sa formule brute.

3) a. Ecrire les différentes formules semi-développées possibles de A et les nommer en précisant leur classe ;

3) b. Identifier le composé A sachant qu'il est de classe tertiaire.

3) c. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de A sur l'iodométhane. Donner le nom du produit obtenu. Quel caractère des amines cette réaction met-elle en évidence ?

Exercice 24

La masse molaire d'une amine saturée non cyclique est 73 g.mol^{-1} .

1) Déterminer la formule brute de cette amine.

2) Donner les formules semi développées possibles, les noms et les classes des amines correspondantes.

3) On dissout une masse m de cette amine dans l'eau pure de façon à obtenir 1 L de solution. On dose un volume $V_1 = 40,0 \text{ mL}$ de cette solution par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur coloré approprié utilisé se produit quand on a versé un volume $V_a = 20,5 \text{ mL}$ d'acide. Déterminer la masse m .

Exercice 25

Pour déterminer la formule brute d'une amine saturée, on dissout 0,59 g de cette amine dans de l'eau. Puis on ajoute une solution d'acide chlorhydrique de

- concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$: l'équivalence est obtenue pour $20,0 \text{ cm}^3$ de la solution d'acide.
- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les solutions d'amine et d'acide chlorhydrique.
 - 2) Calculer la masse molaire moléculaire de l'amine et en déduire sa formule brute.
 - 3) Ecrire les formules semi-développées possibles des amines isomères et indiquer la classe d'amines à laquelle appartient chacune d'elles.

Exercice 26

On cherche à identifier un corps pur, liquide, noté A. Le composé A a une odeur ammoniacale et a un comportement basique de plus il bout à la température de 50°C sous la pression normale.

- Une masse de $0,1 \text{ g}$ du composé A neutralise $V = 13,6 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- L'analyse quantitative donne : $\%C = 66,5$; $\%N = 19,0$; $\%H = 14,5$
- 1. Déterminer la formule brute de A. Donner les formules semi-développées possibles pour le composé A.
- 2. Chauffé en tubes scellés avec un excès d'iodométhane, le composé A conduit à un mélange d'iodures renfermant un sel d'ammonium quaternaire. Après purification, l'analyse élémentaire du sel d'ammonium quaternaire donne un pourcentage d'iode de l'ordre de 56% .
- 2.1 Quelle est la formule brute de l'iodure quaternaire ?
- 2.2 Quelle est la classe du composé A ? Quelle sont les formules semi-développées pouvant correspondre au composé A ?

Exercice 27

On considère une amine primaire à chaîne carbonée saturée possédant n atomes de carbone.

1. Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
2. Une masse $m = 15 \text{ g}$ d'une telle amine contient $2,9 \text{ g}$ d'azote.
- 2.1 Déterminer la formule brute de l'amine.
- 2.2 Ecrire les formules développées des isomères possibles des monoamines primaires compatibles avec la formule brute trouvée.
3. On considère la monoamine à chaîne carbonée linéaire non ramifiée.
- 3.1 Ecrire l'équation de la réaction de cette monoamine primaire avec l'eau.

- 3.2 On verse quelques gouttes de phénolphthaléine dans un échantillon de la solution préparée. Quelle est la coloration prise par la solution ?

Exercice 28

1. On considère le composé de formule $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$. Donner son nom.
2. Ecrire les équations des réactions possibles de ce composé avec l'eau.
3. Peut-on former un polyamide simplement à partir de ce composé ? Si oui, écrire le motif de base de ce nylon.

Exercice 29

Les amines ont une odeur caractéristique, forte et désagréable. A l'état naturel, elles proviennent de la dégradation de la matière animale.

1. On considère les amines dont les molécules sont saturées et non cycliques. Ecrire la formule générale de telles amines si on désigne par n le nombre d'atomes de carbone par molécule.
2. On dissout dans de l'eau distillée une masse $m = 10,35 \text{ g}$ d'une amine A de cette catégorie. On obtient alors 1 L de solution. On prélève un volume $V_1 = 40 \text{ mL}$ de cette solution. En présence d'un indicateur coloré approprié, on dose ce prélèvement par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur se produit quand on a versé un volume $V_2 = 20,5 \text{ mL}$.

2.1 Déterminer la masse molaire de A et sa formule brute.

2.2 On considère trois amines de classes différentes admettant la même formule brute que A.

a) Ecrire les formules semi-développées de ces trois amines. Nommer chaque amine.

b) La molécule de l'amine A étudiée est symétrique. En plus A ne donne pas d'amide en présence de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide. Préciser alors la formule semi développée et le nom de A.

Exercice 30

L'aniline de formule $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ peut être obtenue par réduction en milieu acide du nitrobenzène ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$) par du fer.

Le nitrobenzène résulte de l'action de l'acide nitrique (HNO_3) sur le benzène (C_6H_6).

On introduit dans un ballon les masses $m_1 = 30 \text{ g}$ de limaille de fer et $m_2 = 15 \text{ g}$ de nitrobenzène, puis quelques grains de pierre ponce. On ajoute ensuite $V = 65 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on adapte un réfrigérant à eau. Le ballon est ensuite chauffé modérément pendant deux heures. On laisse refroidir puis on ajoute 40 mL de solution de soude de concentration $C = 5 \text{ mol.L}^{-1}$. On extrait l'aniline formé, le volume obtenu est $m = 7,3 \text{ cm}^3$.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse du nitrobenzène sachant qu'il se forme de l'eau. Cette réaction est-elle une addition ? une substitution ? une élimination ?

A quelle famille organique appartient l'aniline ?

Dans le protocole expérimental décrit ci-dessus, il se forme dans un premier temps l'ion anilinium.

1. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction pour les $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 / \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_3^+$ et $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$.

2. En déduire l'équation de la réaction qui se produit en milieu acide entre le fer et le nitrobenzène.

Vérifier que le nitrobenzène est le réactif limitant.

La soude introduite en fin de réaction a un double but : éliminer les ions hydronium en excès et transformer les ions anilinium en molécule d'aniline. Ecrire

l'équation de la réaction de l'ion hydroxyde avec :

• l'ion hydronium ;

• l'ion anilinium.

3. Calculer le rendement de la réaction.

Donnée : masse volumique de l'aniline $\rho = 1,03 \text{ g.cm}^{-3}$

ACIDES CARBOXYLIQUES

COLLECTION MOU

015 L.S.L.L

ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVÉS

Exercice 1

I./ Donner la formule semi-développée de chacun des composés suivants :

- Acide 2,3-diméthylbutanoïque.
- Acide 2-méthylpentanoïque.
- Acide hexanedioïque
- 3-éthyl-4-méthylpentanoate de méthyle
- Chlorure de 2-méthylbutanoyle.
- Anhydride butanoïque.
- 2-méthylpropanamide

II./ Donner les noms des composés suivants :

- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-COOH}$
- $\text{CH}_3\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-COCl}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CO-O-CO-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$

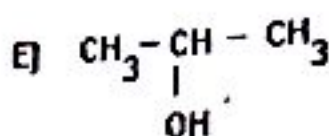
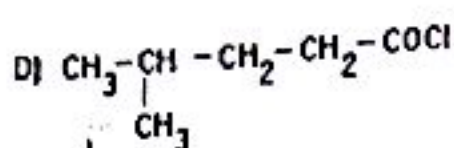
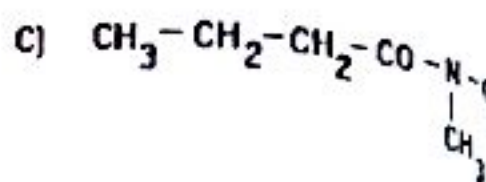
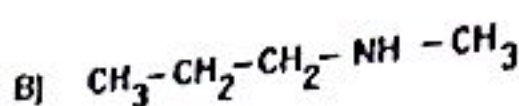
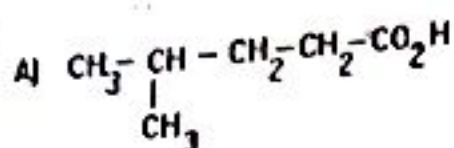
Exercice 2

Compléter les équations suivantes en donnant la formule semi développée et le nom des composés intervenant dans les réactions correspondantes

- Acide propanoïque + éthanol $\rightleftharpoons$ H_2O +
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ + $\rightleftharpoons$ H_2O + $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOCH}_2\text{-CH}_3$
- Acide benzoïque + $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{HCl} + \dots\dots\dots$
- Chlorure d'éthanoyle + éthanoate de sodium $\rightarrow \text{NaCl} + \dots\dots\dots$
- $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_3\text{-NH}_2 \rightarrow \dots\dots\dots + \text{HCl}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{anhydride éthanoïque} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COOH} + \dots\dots\dots$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \dots\dots\dots + \dots\dots\dots$
- $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{CH}_3\text{-COCl} \rightarrow \text{HCl} + \dots\dots\dots$
- $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 \rightarrow \dots\dots\dots + \dots\dots\dots$
- $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH} + 2 \text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \dots\dots\dots + \dots\dots\dots$

Exercice 3

1 Nommer les composés organiques suivants :



2 On prépare le composé D) par action du chlorure de Thionyle SOCl_2 sur le composé A).

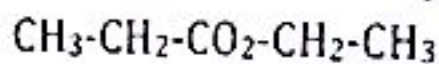
2.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction.

2.2 On fait agir 3 mmol de A) sur 4 mmol de E). Ecrire l'équation bilan de la réaction et déterminer la quantité de matière du produit organique P obtenu sachant que le rendement de la réaction est de 60 %.

2.3 Comparer la réaction entre A) et E) et entre celle de D) sur E).

Exercice 4

1. On considère un composé organique A de formule semi-développée



a) A quelle famille appartient le composé A ? De quel alcool et de quel acide dérive A ?

b) Ecrire l'équation de la réaction qui permet d'obtenir A à partir de ces composés.

c) Donner les caractéristiques de cette réaction.

2 On fait réagir A avec une solution d'hydroxyde de sodium.

a) Quel est le nom de cette réaction ?

b) Ecrire son équation-bilan.

c) Donner les caractéristiques de cette nouvelle réaction.

Exercice 5

Un alcool A à chaîne carbonée saturée contient en masse 26,67 % d'oxygène.

1.1 Déterminer la formule brute de l'alcool A.

1.2 Ecrire les formules semi développées possibles de A et les nommer.

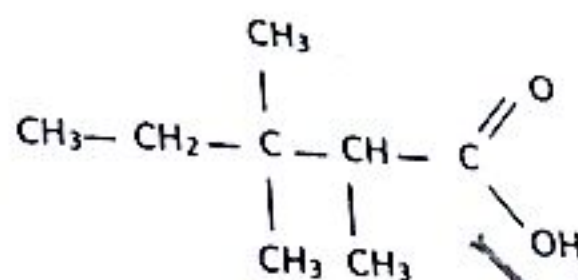
1.3 L'oxydation ménagée de A conduit à la formation d'un produit organique B. B donne un précipité jaune avec la DNPH et un précipité rouge brique avec la

liqueur de Fehling. Donner les formules semi développées et les noms de A et de B.

Exercice 6

On considère un acide organique A de formule semi-développée ci-contre :

Sur A on fait agir une solution de chlorure de thionyle, on obtient, entre autres, un produit organique C. Ecrire l'équation de la réaction. Donner le nom de C et sa formule brute.



On veut préparer l'éthannoate de méthyle.

2.1 Quel alcool et quel acide doit-on utiliser pour cette réaction ?

2.2 Ecrire l'équation de cette réaction. Donner les caractéristiques de cette réaction.

Exercice 7

1) L'acide carboxylique de masse molaire $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ est soumis à une déshydratation très énergique. On obtient un corps A, liquide à odeur piquante s'hydratant lentement à froid pour redonner l'acide de départ.

a) Quel déshydratant connaissez-vous, permettant de réaliser la réaction précédente ? Indiquer une autre méthode permettant de préparer le corps A à partir de l'acide carboxylique

b) Ecrire la formule semi-développée du corps A et le nommer

2) A peut réagir avec l'ammoniac ou avec une amine. Expliciter, au choix, une de ces réactions et préciser à quelle fonction chimique appartient le corps formé.

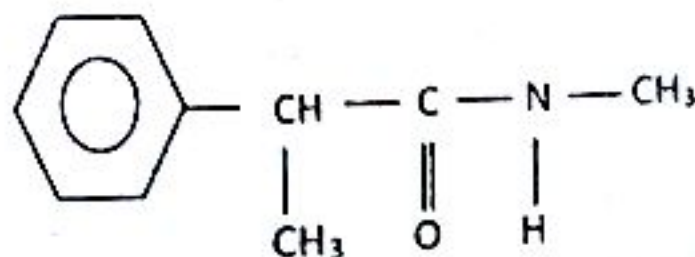
3) Donner la formule et le nom d'un corps de même fonction chimique que A et comportant dans sa molécule un ou plusieurs noyaux benzéniques.

Exercice 8

La réaction entre un corps A de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ et l'eau donne un acide B et un alcool C.

1 Nommer le groupe fonctionnel du corps A. Quel est le nom de la réaction ?

2 L'action de B sur un composé D donne le composé de formule :
et de l'eau. En déduire les formules développées de B et D.



- 3 L'oxydation ménagée de C donne un corps E qui réagit positivement avec la DNPH mais est sans action sur la liqueur de Fehling. Quelles indications donnent les deux tests sur le corps E ? Qu'en déduisez-vous pour le corps C ?
- 4 Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'eau. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
- 5 Donner les formules développées et les noms de A et C.

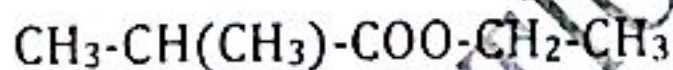
Exercice 9

On cherche à déplacer la limite de l'équilibre d'estérification-hydrolyse par excès d'un constituant. On mélange 6,00g d'acide éthanoïque et 9,20g d'éthanol auxquels on ajoute 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé à reflux, au bain-marie pendant une demi-heure environ. On refroidit le mélange et on le dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphtaléine. Il faut en verser $9,5 \text{ cm}^3$.

- 1) Quelle est la composition du mélange avant le dosage sachant qu'une goutte d'acide sulfurique a un volume de $50 \mu\text{L}$ et que sa concentration est de 10 mol.L^{-1} ?
- 2) Quel est le pourcentage d'acide estérifié ? L'objectif est-il atteint ? Justifier.

Exercice 10

Diverses espèces chimiques sont responsables de l'odeur ou de la saveur des aliments. On désire synthétiser le 2-méthylpropanoate d'éthyle, ester à l'odeur de fraise dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



1. Comment peut-on obtenir cet ester ?
 - 1.1. Recopier la formule semi-développée de cet ester donnée ci-dessus. Entourer le groupe caractéristique de la fonction ester.
 - 1.2. Ecrire la formule semi-développée de l'acide carboxylique, noté A, permettant de synthétiser cet ester.
 - 1.3. Ecrire la formule semi-développée de l'alcool, noté B, permettant de synthétiser cet ester. Donner également son nom.
 - 1.4. Ecrire l'équation de la réaction d'estérification correspondante.
 - 1.5. Citer deux caractéristiques de cette réaction.
 2. Comment peut-on améliorer cette synthèse ?
- Afin de synthétiser cet ester au laboratoire, on introduit une quantité de matière

- $= 1,00$ mol de l'acide A et une masse $m_B = 46,0$ g de l'alcool B de formule brute $C_4H_{10}O$. On ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe ce mélange.
- Calculer la masse molaire moléculaire de l'alcool B.
 - En déduire quantité de matière n_B d'alcool B introduite initialement dans le mélange.
 - Quel est l'intérêt de chauffer le mélange réactionnel ?
 - Au final il se forme $n_{\text{Ester}} = 0,67$ mol. Calculer la masse correspondante.
- Données : Masse molaire de l'ester $M(\text{Ester}) = 116,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 11

- On étudie l'estérification du butan-1-ol par l'acide éthanoïque.
- Ecrire l'équation de la réaction en indiquant les formules semi-développées des corps intervenant dans cette réaction ainsi que le nom de l'ester formé.
 - Un mélange de $5,00 \cdot 10^{-2}$ mol de butan-1-ol et de $5,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique est placé dans une ampoule scellée et portée à 100°C . Au bout d'une heure, l'ampoule est brutalement refroidie et on dose l'acide éthanoïque restant par une solution d'hydroxyde de sodium à $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de cette solution nécessaire pour obtenir l'équivalence est $11,0 \text{ cm}^3$ déduction faite de la quantité nécessaire pour doser l'acide sulfurique.
 - En déduire le pourcentage (en moles) d'ester formé au bout d'une heure, dans les conditions expérimentales.
 - Choisir un produit remplaçant l'acide éthanoïque et permettant de rendre la formation de l'ester rapide et totale. Ecrire l'équation de cette réaction.
 - On réalise la saponification de l'ester obtenu précédemment.
 - Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
 - Par analogie, écrire l'équation-bilan de la réaction de saponification d'un corps gras, triester du glycérol (propane-1,2,3-triol) et de l'acide hexadécanoïque (acide palmitique) $C_{15}H_{31}CO_2H$.

Exercice 12

- L'huile de noix de coco contient des triesters du glycérol.
- Le plus important d'entre eux présente une chaîne carbonée linéaire saturée en C_{12} .
- Ecrire la formule semi-développée du triglycéride(T) correspondant à cet acide gras.
 - Ecrire l'équation-bilan de la réaction de saponification entre ce triglycéride et la soude.

- 3) On désire préparer 500kg de savon à partir de T.
a) Quelle masse de T doit-on utiliser ?
b) Quelle masse de glycérol obtiendra-t-on ?

Exercice 13

On considère les composés A et B suivants : $A: (CH_3)_2CH - CH(CH_3) - COCl$ et $B: CH_3 - CH(CH_3) - CO - O - CO - CH(CH_3) - C_2H_5$.

- 1) Nommer les composés A et B.
 - a) Possèdent-ils des carbones asymétriques ? Si oui les marquer par des astérisques dans chaque composé.
 - b) Ecrire les équations des réactions qui permettent d'obtenir les composés A et B à partir des acides carboxyliques correspondants.
- 2) On fait réagir le composé B sur le propan-2-ol.
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction correspondante.
 - b) Nommer les produits de la réaction et donner ses caractéristiques.
- 3) En faisant réagir 10,55g d'un chlorure d'acyle $R - COCl$ (R étant un radical alkyl) sur l'éthanol, on obtient un composé D et 3,65g de chlorure d'hydrogène. Déterminer toutes les formules semi développées du composé D.

Exercice 14

1. On considère un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée A. 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 carboxylique.
2. On désigne par B un alcool de formule brute CH_4O . Donner sa formule développée, son nom et sa classe.
3. On fait réagir l'acide A avec l'alcool B, on obtient un composé organique C. Donner le nom de cette réaction puis écrire son équation bilan en utilisant la formule générale de A déterminée à la question (1). Sachant que la masse molaire du composé C est 88 g.mol^{-1} , déterminer sa formule et son nom, puis en déduire la formule exacte et le nom de A.
4. On désigne par D le chlorure d'acide correspondant à A. Quelle est sa formule semi développée et son nom ? Ecrire l'équation de la réaction entre D et B.

Préciser les différences qui existent entre l'action de A sur B et celle de D sur B.

On fait réagir A sur D écrire l'équation bilan de la réaction et nommer le produit organique E obtenu.

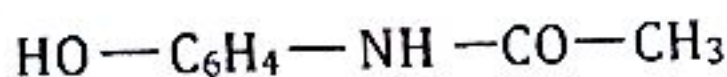
Exercice 15

Un corps pur A liquide, de formule brute $C_4H_{10}O$, donne par oxydation ménagée un composé B qui réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Par déshydratation de A (à une température supérieure à $400^\circ C$ en présence d'alumine) on obtient un seul alcène : le but-1-ène.

- 1) En déduire la formule semi développée et le nom des composés A et B.
- 2) Le composé A réagit avec un excès d'oxydant pour donner un composé C. Donner le nom et la formule semi développée de C.
- 3) Le composé C réagit avec l'ammoniac pour donner un composé D; donner la formule de D.
- 4) Un lent chauffage de D conduit à sa déshydratation. Ecrire l'équation de la réaction. Quelle est la fonction chimique de E obtenu ? Ecrire sa formule semi développée.

Exercice 16

Le paracétamol est le principe actif du doliprane, il est utilisé comme antipyrétique et analgésique, sa formule est donnée ci contre :



- 1) Quel(s) groupement(s) fonctionnel(s) reconnaît-on dans la formule semi développée du paracétamol ?
- 2) Retrouver les formules semi développées de l'acide carboxylique et du composé azoté dont le paracétamol est issu.
- 3) Dans la pratique on n'utilise pas cet acide carboxylique dans la synthèse du paracétamol mais plutôt l'anhydride d'acide correspondant.
 - a. Ecrire l'équation bilan de la réaction de l'anhydride avec l'amine en considérant que l'amine utilisée ne réagit pas avec les produits formés.
 - b. Pourquoi utilise-t-on l'anhydride à la place de l'acide ?
- 4) Dans une boîte de doliprane pour enfants, il y a une masse globale de 3g de paracétamol. Pour en faire la synthèse il a fallu 2,5g d'anhydride.
 - a. Evaluer le rendement de la réaction par rapport à l'anhydride.

- b. Expliquer, pourquoi, bien que la réaction soit totale le rendement n'est pas voisin de 100%.
- c. Quelle a été la masse minimale d'amine pour faire cette synthèse ?

Exercice 17

On veut identifier un corps A dont la molécule est à chaîne carbonée saturée et ne possède qu'une seule fonction organique.

- Quand on fait réagir l'acide éthanoïque sur le corps A, il se forme un ester et de l'eau ;
 - Quel est le nom de cette réaction ? donner la famille du corps A
 - Ecrire l'équation de la réaction (on utilisera pour A sa formule générale).
 - Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?
- A l'état initial on avait mélangé $V = 150\text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 0,50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec une masse $m_A = 3,70\text{ g}$ du corps A. A l'équilibre il reste $n_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{ mol}$ d'acide éthanoïque et $m'_A = 1,85\text{ g}$ du corps A qui n'a pas réagi.
 - Déterminer la masse molaire moléculaire de A.
 - Ecrire les formules semi développées possibles du corps A.
 - Préciser la formule exacte du corps A sachant que sa molécule est chirale

Exercice 18

- On prépare un ester E de masse molaire $88\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Quelle est la formule brute de l'ester ? Ecrire les formules semi développées possibles pour E. Donner le nom de chacun de ces esters.
- On saponifie $4,40\text{ g}$ de l'ester E, on obtient deux composés organiques A et B. Par distillation on récupère une masse de B $m_B = 2,98\text{ g}$. B peut être facilement oxydé en cétone par une solution de permanganate de potassium.
 - Quelle la nature chimique de B ? Quelle quantité en obtient-on ? En déduire sa masse molaire, sa formule brute et sa formule semi développée
 - Identifier l'ester E et écrire l'équation bilan de sa réaction de saponification

Exercice 19

On considère l'anhydride d'acide de formule générale R-CO-O-CO-R , R étant une chaîne carbonée saturée.

Ecrire l'équation de sa réaction d'hydrolyse.
 Partant d'une masse de 1,02 g de cet anhydride on obtient à la fin de l'hydrolyse un composé X intégralement recueilli dans de l'eau distillée. La solution obtenue est alors dosée en présence d'un indicateur coloré approprié. Il faut alors verser 20 cm³ d'une solution de soude à 1 mol L⁻¹ pour atteindre l'équivalence.
 1- Donner la formule semi développée de X, préciser sa fonction et la nommer.
 2- En déduire la masse molaire de l'anhydride d'acide, préciser sa formule semi développée et le nommer.

Exercice 20

Le transfert d'information lors de la communication entre les insectes, se fait par signaux chimiques entre individus, d'espèces différentes ou de même espèce au moyen d'une substance (ou un mélange de substances) appelée phéromone. Ce phénomène est très courant chez les êtres vivants.

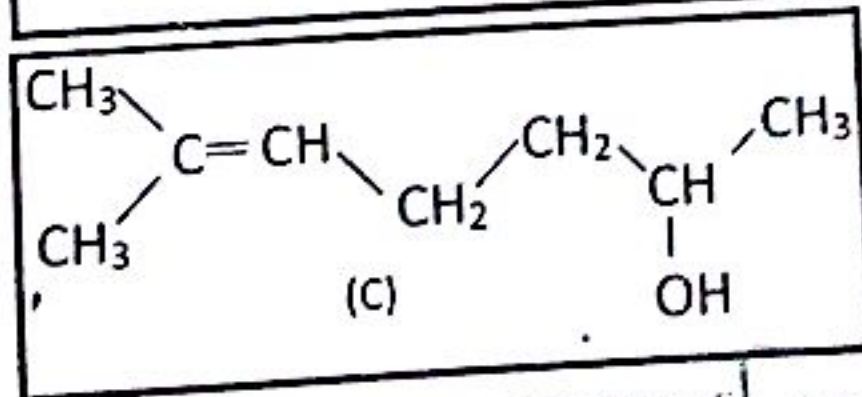
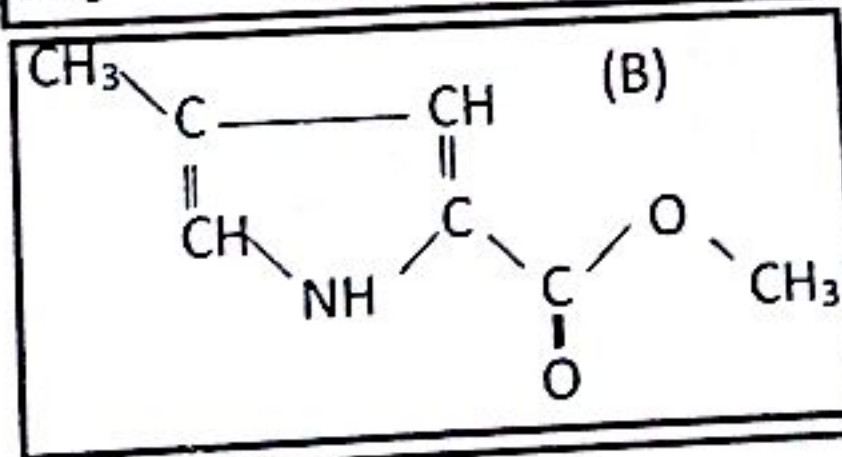
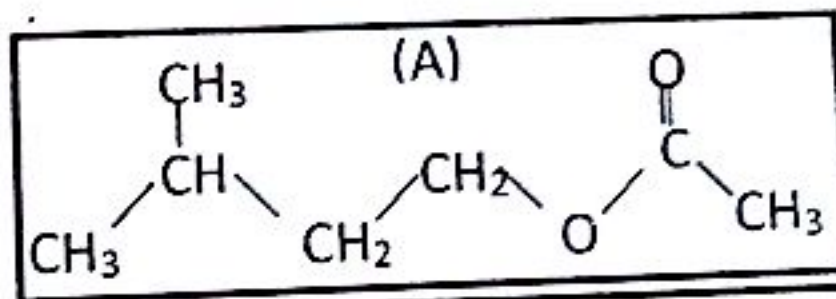
Un individu a secrète en quantité très faible de la phéromone à l'extérieur ; celle-ci est perçue par un individu b de la même espèce chez lequel elle provoque une réaction comportementale spécifique, voire une modification physiologique.

Le mot phéromone vient des mots grecs pherein (= transporter) et hormân (= exciter)

Certaines phéromones sont des signaux d'alarmes, d'autres permettent le marquage d'une piste, enfin certaines (attractives ou aphrodisiaques) attirent les insectes de sexe opposé en vue de la reproduction.

Voici quelques exemples de phéromones :

- Phéromone d'alarme de l'abeille : molécule A : C₇H₁₄O₂
- Phéromone de piste de fourmi coupeuse de feuille : Atta Texana molécule B : C₇H₉O₂N
- Phéromone sexuelle d'un insecte nuisible pour les conifères : molécule C : C₈H₁₆O

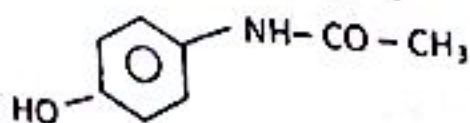


- 1 Reproduire sur la copie les molécules A et C. Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents.
- 2 La phéromone d'alarme A peut être synthétisée à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.
 - 2.1 Ecrire les formules semi développées de l'acide et de l'alcool dont dérive A. Les nommer.
 - 2.2 Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique de synthèse de la phéromone A. Comment nomme-t-on cette transformation ? Préciser ses caractéristiques.
 - 2.3 Avec quel catalyseur pourrait-on réaliser cette transformation chimique ?
- 3 A partir de quels dérivés d'acide carboxylique peut-on synthétiser A avec le même alcool ? Indiquer les effets de ce changement de réactifs sur la transformation.
- 4 On fait réagir une solution d'hydroxyde de sodium avec la phéromone B. Cette phéromone sera notée $R - COOCH_3$. Comment appelle-t-on cette transformation ? Préciser ses caractéristiques.
- 5 Une solution de la molécule C de concentration massique $10^{-15} g.L^{-1}$ (appelée aussi sulcatrol car libérée par le *Gnatotricus sulcatus*) peut être utilisée par l'homme pour protéger les cultures des insectes nuisibles en les attirant soit loin des cultures que l'on veut protéger soit vers des pièges très sélectifs.
 - 5.1 Quels avantages de cette solution de phéromone peut-on tirer dans l'agriculture comparativement aux insecticides classiques ?
 - 5.2 Calculer la concentration molaire volumique de cette solution.

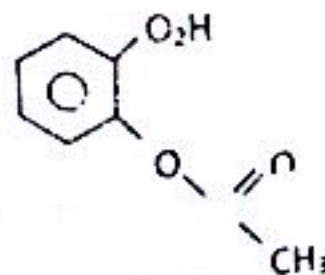
Exercice 21

Le paracétamol (A) est un principe actif très utilisé qui concurrence l'aspirine (B) comme antityrétique et analgésique.

(A) : paracétamol



(B) : aspirine

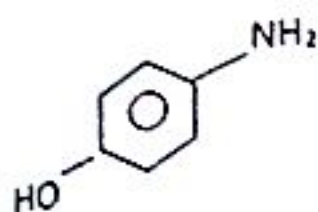


Les formules semi-développées de ces composés sont données ci-après :

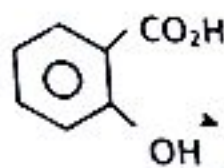
1 Recopier ces formules, entourer et nommer les groupes fonctionnels de chaque composé

2 Le paracétamol est synthétisé à partir de l'anhydride acétique et du paraaminophénol (D) et l'aspirine par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique (E).

D : Paraminophénol



E : acide salicylique



- 3 Rappeler la formule semi-développée de l'anhydride acétique (anhydride d'acide éthanoïque).
- 4 Ecrire l'équation-bilan de la réaction traduisant la synthèse de l'aspirine et nommer le second produit de cette réaction. Faire de même pour la synthèse du paracétamol
- 5 Expliquer pourquoi on utilise l'anhydride acétique plutôt que l'acide acétique pour synthétiser le paracétamol ou l'aspirine
- 6 Un préparateur s'intéresse à l'aspect quantitatif de ces réactions.
- 6-1 Il synthétise d'abord de l'aspirine à partir de 5,0 g d'acide salicylique et d'un excès d'anhydride acétique. Il recueille ainsi 4,20 g d'aspirine pur et sec. Déterminer le rendement de la synthèse.
- 6-2 Pour synthétiser le paracétamol, le préparateur introduit 6,0 g de paraaminophénol dans un erlenmeyer et fait dissoudre cette masse par un solvant approprié. Il ajoute alors, millilitre par millilitre, un volume de 8 mL d'anhydride acétique de masse volumique $\mu = 1080 \text{ g.L}^{-1}$. A la fin de l'expérience, après purification et séchage, il recueille 5,1 g de paracétamol pur.
- a) Déterminer le réactif limitant pour cette préparation.
- b) Déterminer le rendement de la synthèse du paracétamol.

Exercice 22

NB : les deux parties de l'exercice sont indépendantes.

➤ Première partie.

L'analyse d'un composé organique A donne la composition centésimale massique suivante : 58,8% de carbone ; 9,8% d'hydrogène et 31,4% d'oxygène.

1 Déterminer la formule brute du composé A sachant que sa masse molaire est de 102 g/mol.

2 Le composé A réagit sur le chlorure de thionyle (SOCl_2) et donne un composé B suivant la réaction : $\text{A} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{B} + \text{HCl} + \text{SO}_2$.

Le composé B réagit avec le méthanol selon une réaction totale et donne un composé C ainsi que du chlorure d'hydrogène. Quelles sont les fonctions chimiques respectives des composés A, B et C ?

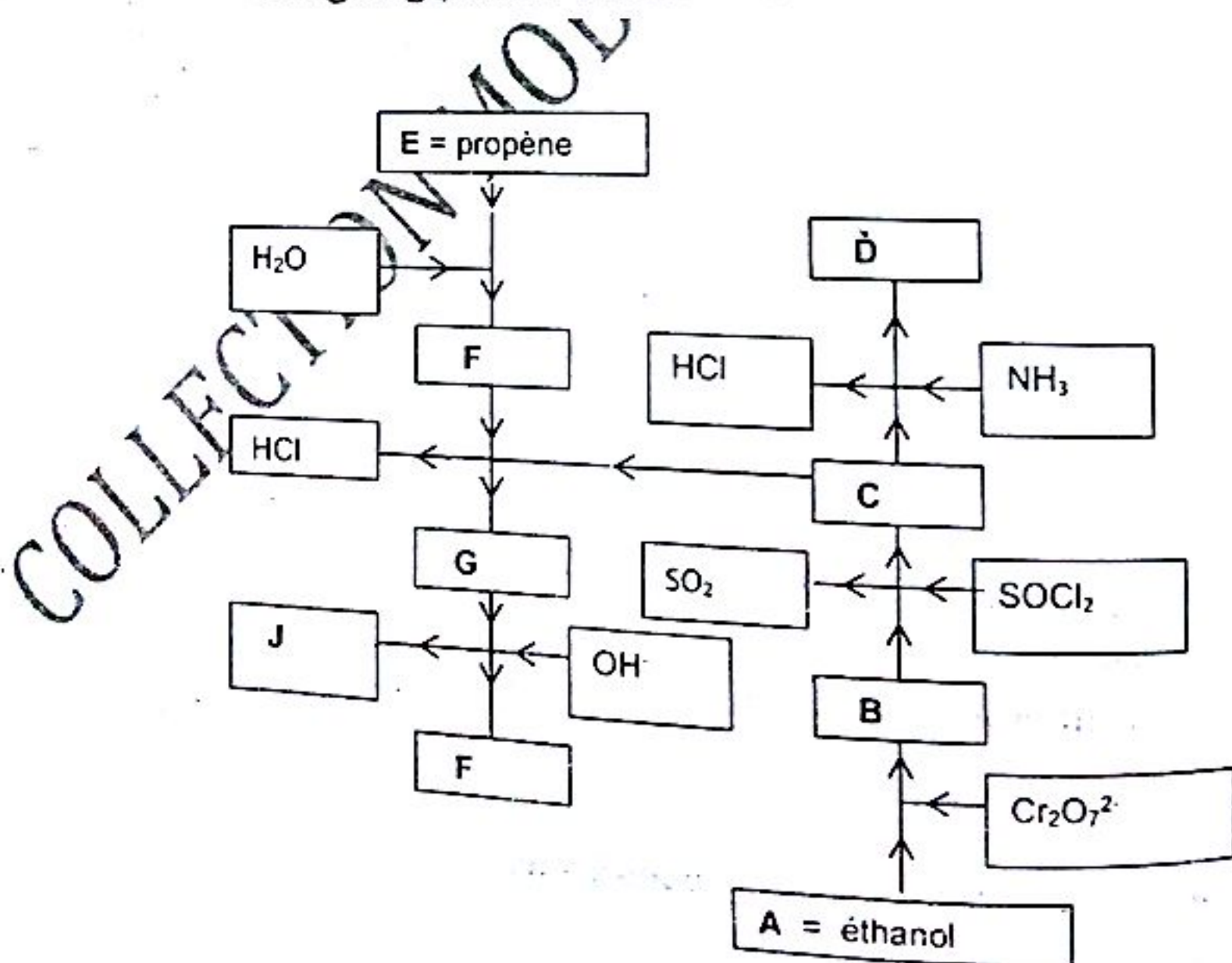
3 Ecrire les formules semi-développées des quatre isomères possibles du composé A.

4 Sachant que le corps A est une molécule chirale, quelle est sa formule semi-développée et quel est son nom ? Représenter les deux énantiomères de A.

➤ Deuxième partie

On donne l'organigramme résumant un ensemble de transformations qui débute par l'hydratation du propène (voir annexe page 4, à rendre avec la copie).

Organigramme relatif à l'exercice



Donner le nom et la formule semi-développée des composés notés B, C, D, F, G et J figurant dans les rectangles complétant le diagramme et le rendre avec la copie).
 B; On prendra pour F le produit obtenu de manière majoritaire lors de l'hydratation du propène.
 Nommer la réaction qui, à partir de C et F, permet d'obtenir G et celle qui, à partir de G, permet d'obtenir J et F.

Exercice 23

L'alcool amylique est un composé couramment utilisé en synthèse, en particulier pour la synthèse de l'arôme de banane, lui-même utilisé pour parfumer des médicaments et des boissons.

La formule brute de l'alcool amylique est de la forme $C_nH_{2n+2}O$. Deux des isomères de l'alcool amylique, notés A et B, ont la même chaîne carbonée et sont des alcools primaires. L'isomère A est optiquement actif ; l'isomère B peut réagir avec l'acide éthanoïque pour donner un ester ayant une odeur de banane.

1 On procède à l'oxydation ménagée d'une masse $m = 1,72$ g de l'isomère B par un excès d'une solution acidifiée de permanganate de potassium. Le produit obtenu est dissous dans de l'eau distillée. On obtient alors une solution S de volume $V = 375$ mL.

En présence d'un indicateur coloré approprié, on dose un volume $V_a = 10$ mL de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur a lieu lorsqu'on a versé un volume $V_b = 18$ mL de la solution d'hydroxyde de sodium.

1-1 Déterminer la concentration C_a de la solution S.

1-2 En déduire la masse molaire et la formule brute de l'alcool amylique.

1-3 La molécule de A contient un atome de carbone asymétrique.

1.3.1 Qu'appelle-t-on atome de carbone asymétrique ?

1.3.2 Ecrire la formule semi développée de A ; donner le nom de ce composé.

1.3.3 Ecrire la formule semi développée de B ; donner son nom.

2 En présence d'acide sulfurique et en chauffant à reflux, on fait réagir 16 g d'acide éthanoïque avec 8 g de l'isomère B. Le composé organique formé a une masse $m' = 7$ g.

2-1 Préciser le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction.

2-2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction, nommer le composé organique obtenu.

2-3 Le mélange initial est-il dans les proportions stoechiométriques ?

Si non préciser le réactif limitant, justifier

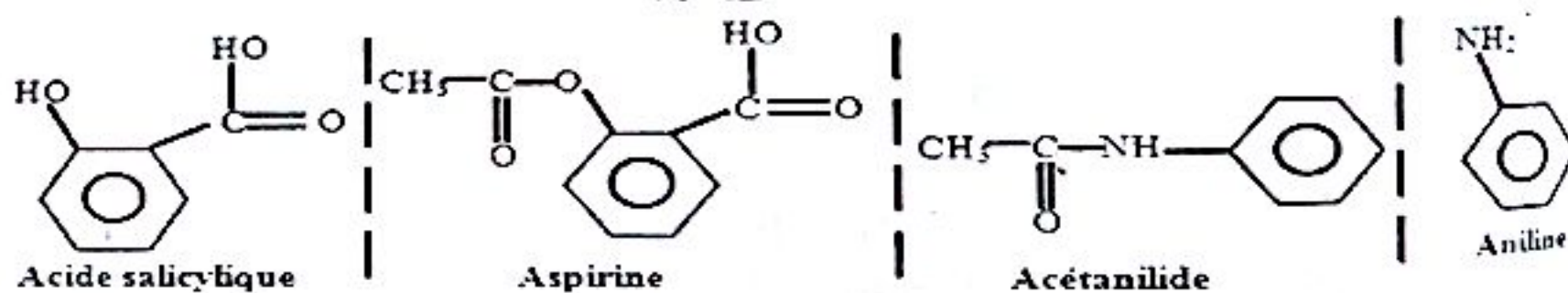
2-4 Calculer le rendement de la réaction

Exercice 24

C'est d'abord dans les organes végétaux et animaux que des molécules d'anesthésiants et d'antalgiques ont été isolées. Depuis, pour adoucir les douleurs chroniques, divers composés ont été synthétisés par les chimistes pharmaciens. L'acétanilide, fébrifuge formulée sous la marque <<antifébrine>>, est préparé à partir d'une amine aromatique, l'aniline, et du vinaigre (acide éthanoïque).

L'essence de wintergreen, extraite de la gaulthérie, arbrisseau d'Amérique du Nord, remède traditionnel contre la fièvre, contient comme principe actif un ester méthylique de l'acide salicylique, le salicylate de méthyle.

L'acide acétylsalicylique ou aspirine, connu pour ses vertus thérapeutiques diverses, est préparé par action de l'anhydride acétique sur l'acide salicylique. Les formules de quelques molécules évoquées dans le texte sont données ci-dessous :



1) On s'intéresse d'abord à l'antifébrine.

a) Donner le nom de la fonction chimique rencontrée dans la molécule d'acétanilide.

b) La synthèse actuelle de l'acétanilide utilise l'anhydride éthanoïque plutôt que le vinaigre cité dans le texte ; donner une explication à cette préférence.

2) La molécule qui est à la base de l'activité de l'essence de wintergreen peut être synthétisée à partir de l'acide salicylique et du méthanol en présence d'acide sulfurique qui joue le rôle de catalyseur.

a) En déduire la fonction chimique présentée par le principe actif de ce médicament.

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction conduisant à ce principe actif.

La molécule d'aspirine (ou acide acétylsalicylique) contient des groupes fonctionnels oxygènes différents.

Écrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de l'aspirine puis entourer les groupes fonctionnels oxygènes que contient la molécule d'aspirine en précisant la nature de chaque fonction.

Lors d'une synthèse de l'aspirine 3,00g d'acide salicylique et 6mL d'anhydride acétique ont été utilisés. Après réaction une masse de 3,08g d'aspirine pure a été obtenue.

a) Montrer que l'un des réactifs est en excès.

b) Déterminer le rendement de la réaction par rapport à l'acide salicylique

Données : masse molaire de l'aspirine : $M_1 = 180 \text{ g.mol}^{-1}$; masse molaire de l'acide salicylique : $M_2 = 138 \text{ g.mol}^{-1}$; densité de l'anhydride $d = 1,08$.

Exercice 25

Les cosmétiques sont des produits d'hygiène et d'embellissement du corps humain.

Ils sont de plus en plus nombreux dans nos salles de bain. On classe dans les cosmétiques, les produits de soin, de maquillage, de rasage, les produits capillaires, solaires, les parfums... La formulation des produits cosmétiques fait souvent appel à des esters d'acides gras.

1) Si RCO_2H symbolise l'acide et $\text{R}'\text{OH}$ l'alcool, écrire l'équation-bilan de cette réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?

2) On a ainsi préparé, à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique à chaîne carbonée linéaire et saturée, un ester E de masse molaire 298 g/mol. Quelle est sa formule brute ?

3) Pour identifier cet ester, on en saponifie 14,90 g ; on obtient deux composés A et B. Par distillation, on récupère une masse $m(\text{B}) = 3,00 \text{ g}$. B peut facilement être oxydé par une solution acidifiée de permanganate de potassium et le produit obtenu n'a aucune action sur le nitrate d'argent ammoniacal.

a) Quelle est la fonction chimique de B ? Quelle quantité de matière en obtient-on ?

b) En déduire sa masse molaire, sa formule brute, sa formule semi-développée et son nom.

c) Écrire l'équation-bilan générale de la réaction de saponification.

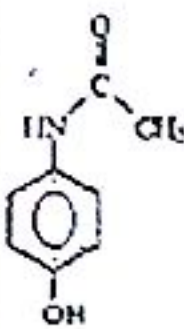
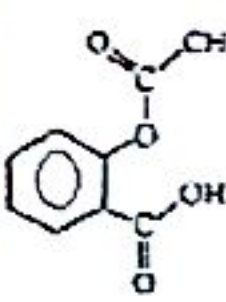
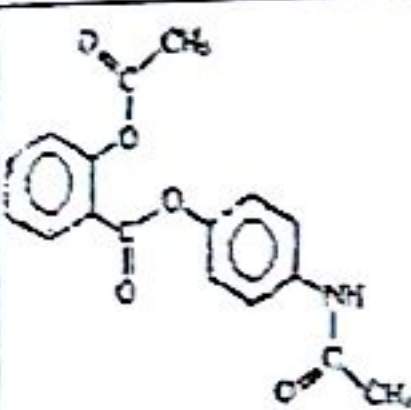
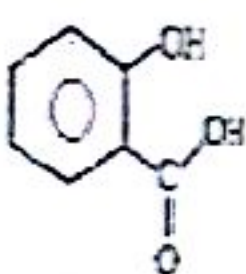
d) Définir du point de vue chimique ce qu'est un savon. Donner sa formule générale.

e) Identifier l'acide carboxylique utilisé pour préparer l'ester en donnant sa formule brute et sa formule semi-développée. En déduire la formule semi-développée de l'ester.

Exercice 26

Le salipran est un médicament d'antalgique utilisé notamment contre la douleur.

Le principe actif est le bénorilate. Ce composé est un ester obtenu à partir de l'aspirine et du paracétamol.

nom	paracétamol	Aspirine	bénorilate	acide salicylique
formule topologique				
formule brute	$C_8H_9O_2N$	$C_9H_8O_4$	$C_{17}H_{15}O_5N$	$C_7H_6O_3$
masse molaire g/mol	151	180	313	138
propriété	antalgique	Antalgique	di antalgique	antalgique

1) Recopier les formules des molécules ci-dessus puis entourer et nommer les fonctions chimiques qui y sont présentes.

2) D'après le texte, le bénorilate est obtenu à partir du paracétamol et de l'aspirine. Quel est le nom de la transformation chimique mise en jeu ?

Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu et donner ses caractéristiques.

3) Dans un ballon contenant 100 mL d'une solution hydro alcoolique (mélange 50 % en volume d'eau et d'éthanol), on introduit $m_1 = 18,0$ g d'aspirine et $m_2 = 15,1$ g de paracétamol et on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

On chauffe à reflux pendant 30 minutes. Après ce chauffage, on sépare le bénorilate et on le purifie par une méthode appropriée. Après séchage, on obtient une masse m de bénorilate égale à 18,8 g.

a) Pourquoi faut-il chauffer ? Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

- b) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs et montrer que le mélange initial de paracétamol et d'aspirine est stœchiométrique.
c) Calculer le rendement de la synthèse.

Exercice 27

Diverses espèces chimiques sont responsables de l'odeur ou de la saveur des aliments. On désire synthétiser le 2-méthylpropanoate d'éthyle, ester à odeur de banane.

1. Écrire la formule semi-développée du 2-méthylpropanoate d'éthyle et entourer le groupe caractéristique de la fonction ester. Comment peut-on obtenir cet ester ?

2. Écrire la formule semi-développée de l'acide carboxylique, noté A et la formule semi-développée de l'alcool, noté B, permettant de synthétiser cet ester. Donner également leur nom.

3. Écrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification correspondante.

4. Citer deux caractéristiques de cette réaction. Comment peut-on améliorer cette synthèse ?

5. Afin de synthétiser cet ester au laboratoire, on introduit une quantité de matière $n_A = 1,00$ mol de l'acide A et une masse $m_B = 46,0$ g de l'alcool B de formule brute C_2H_6O . On ajoute de l'acide sulfurique et on chauffe ce mélange.

6. Calculer la masse molaire moléculaire de l'alcool B.

7. En déduire la quantité de matière n_B d'alcool B introduite initialement dans le mélange. Quel est l'intérêt de chauffer le mélange réactionnel ?

8. Au final il se forme $n_{\text{ester}} = 0,67$ mol. Calculer la masse correspondante.

Données : Masse molaire de l'ester $M(\text{Ester}) = 116,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 28

On voudrait préparer du savon en partant d'huile d'olive et de potasse KOH. L'huile d'olive contient essentiellement de l'oléine qui est le triester du glycérol et de l'acide oléique.

1. Écrire la formule semi développée du glycérol (ou propane-1, 2,3-triol).

2. L'acide oléique a pour formule $C_{17}H_{33}COOH$, sa chaîne carbonée est linéaire et présente une double liaison entre C_9 et C_{10} . Écrire la formule semi développée de l'acide oléique.

3. En déduire la formule semi développée de l'oléine et écrire l'équation bilan de formation du savon.

CHIMIE TS

4. On dispose d'un corps gras renfermant de l'oléine. Ce corps gras est caractérisé par son indice de saponification qui est en première approche la masse en milligramme de potasse nécessaire pour saponifier le triester contenu dans 1g du corps gras. L'indice de saponification de l'oléine est 156. Calculer le pourcentage en masse d'oléine dans ce corps gras envisagé.

Exercice 29

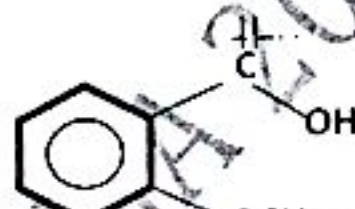
Partie A

A.1) Donner la fonction chimique et le nom des composés suivants :

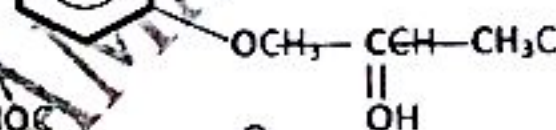
- a) $(CH_3)_3COH$ b) CH_3COCH_3 c) $CH_3-CH_2-COO-  d) $CH_3-(CH_2)_3-C(CH_3)_2-COOH$$

A.2) Recopier les molécules suivantes, puis encadrer les groupes oxygénés caractéristiques en précisant les fonctions chimiques correspondantes.

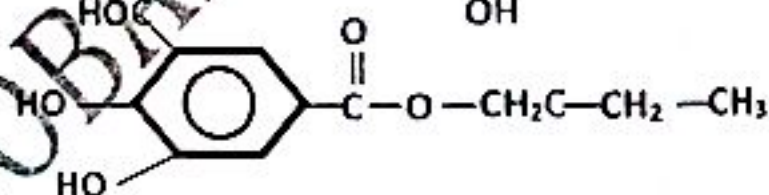
a) Aspirine (analgésique et fébrifuge)



b) paracétamol $HO-C_6H_4-NH-CO-CH_3$



c) Gallate de propyle (antioxydant)



Partie B

B.1) Le paracétamol est le principe actif du doliprane, il est utilisé comme antipyrétique et analgésique. Retrouver les formules semi-développées de l'acide carboxylique et du composé azoté dont le paracétamol est issu.

B.2) Dans la pratique on n'utilise pas cet acide carboxylique dans la synthèse du paracétamol mais plutôt l'anhydride d'acide correspondant.

B.2.a. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'anhydride avec l'amine en considérant que l'amine utilisée ne réagit pas avec les produits formés.

B.2.b. Pourquoi utilise-t-on l'anhydride à la place de l'acide ?

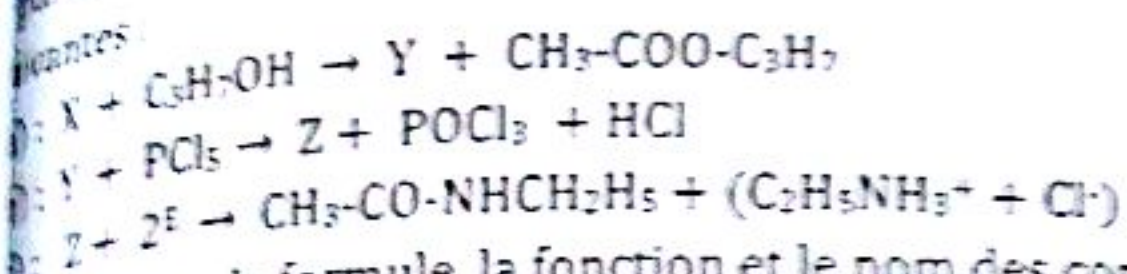
B.3) Dans une boîte de doliprane pour enfants, il y a une masse globale de 3g de paracétamol. Pour en faire la synthèse il a fallu 2,5g d'anhydride.

B.3.a) Evaluer le rendement de la réaction par rapport à l'anhydride.

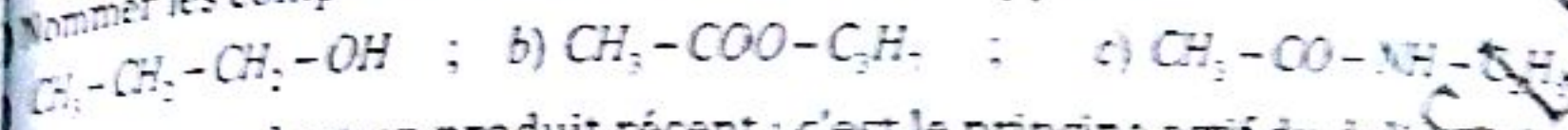
B.3.b) Expliquer, pourquoi, bien que la réaction soit totale le rendement n'est pas voisin de 100%.

B.3.c) Quelle a été la masse minimale d'amine pour faire cette synthèse ?

he la
contenu
exercice 30
partir d'un composé organique X, on peut réaliser les réactions successives



Déterminer la formule, la fonction et le nom des composés X, Y, Z et E.
Nommer les composés de formules semi-développées :



Le paracétamol est un produit récent ; c'est le principe actif du doliprane.
est antalgique et antipyrétique.

On peut le préparer par action du para-aminophénol sur le composé X.

La formule du para-aminophénol est :



Écrire l'équation-bilan de cette

réaction. Le groupe $-OH$ du para-aminophénol ne réagit pas.

Le rendement pratique de la réaction est de 90%. Sachant que l'on fait agir une
masse $m = 2,18g$ de para-aminophénol avec un léger excès de X, quelle masse de
paracétamol obtient-on ?

exercice 31

On considère un alcool A dont la proportion en masse de carbone est 64,86%.

1) Écrire les formules semi-développées possibles de tous les isomères
de l'alcool A, les nommer et donner leur classe.

2) L'oxydation ménagée de l'alcool A donne un composé B qui donne un précipité
jaune avec la D.N.P.H. et fait rosir le réactif de schiff.

a) Déterminer la fonction chimique de B et en déduire la classe de l'alcool A.

b) Identifier alors les formules semi-développées de A et de B sachant que leur
chaîne carbonée sont ramifiées ; les nommer.

c) Écrire la formule semi-développée du composé A' qui donne par hydratation
l'alcool A.

3) Le composé B à son tour est oxydé en un composé C par une solution de
permanganate de potassium acidifiée.

a) Quelle est la formule semi-développée C ? Donner son nom.

b) Écrire les demi-équations électroniques et l'équation-bilan de la réaction
correspondante ; les couples redox mis en jeu sont : MnO_4^- / Mn^{2+} et C / B .

4) En présence de P_2O_5 , deux molécules du composé C réagissent pour donner un composé D.

a) Identifier le composé D et le nommer.

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

c) Dans certaines conditions, le composé D réagit avec la N-méthyléthylamine pour donner un composé F et un autre composé azoté E ; écrire les formules semi-développées de la N-méthyléthylamine, de F et de E, nommer ces derniers.

Exercice 32

On considère les composés A et B suivants :

A: $(CH_3)_2CH-CH(CH_3)-COCl$; B: $CH_3-CH(CH_3)-CO-O-CO-CH(CH_3)-C_2H_5$.

1) Nommer les composés A et B.

a) Possèdent-ils des carbones asymétriques ? Si oui les marquer par des astérisques dans chaque composé.

b) Ecrire les équations des réactions qui permettent d'obtenir les composés A et B à partir des acides carboxyliques correspondants.

2) On fait réagir le composé A sur le propan-2-ol.

c) Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.

d) Nommer les produits de la réaction et donner ses caractéristiques.

3) En faisant réagir 10,55g d'un chlorure d'acyle $R-COCl$ (R étant un radical alkyl) sur l'éthanol, on obtient un composé D et 3,65g de chlorure d'hydrogène. Déterminer toutes les formules semi-développées du composé D.

Exercice 33

On considère un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée A. On désigne par n le nombre d'atomes de carbone contenus dans le radical R fixé au groupe carboxyle.

1) Exprimer en fonction de n la formule générale de cet acide carboxylique.

2) On désigne par B un alcool de formule brute CH_4O . Donner sa formule développée, son nom et sa classe.

3) On fait réagir l'acide A avec l'alcool B, on obtient un composé organique C. Donner le nom de cette réaction puis écrire son équation-bilan en utilisant la formule générale de A déterminée à la question (1).

4) Sachant que la masse molaire du composé C est 88 g. mol^{-1} , déterminer sa formule et son nom, puis en déduire la formule exacte et le nom de A.

On désigne par D le chlorure d'acyle correspondant à A. Quelle est sa formule semi-développée et son nom? Ecrire l'équation de la réaction entre D et B. Préciser les différences qui existent entre l'action de A sur B et celle de D sur B.
On fait réagir A sur D, écrire l'équation-bilan de la réaction et nommer le produit organique E obtenu.

Exercice 34

- 1) Un acide carboxylique, non ramifié, a pour formule brute $C_4H_8O_2$.
Donner sa formule semi-développée et son nom.
- 2) On le transforme en chlorure d'acyle. Donner la formule semi-développée et le nom du chlorure d'acyle A obtenu.
- 3) Par action du chlorure d'acyle A sur l'éthanol, quel composé organique obtient-on? Ecrire l'équation-bilan de la réaction et donner ses caractéristiques.
- 4) L'action du chlorure de butanoyle sur une amine primaire à chaîne carbonée non ramifiée donne un composé B de masse molaire égale à 143 g.mol^{-1} .
Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.
- 5) Déterminer la masse molaire moléculaire de l'amine et donner son nom et sa classe.
- 6) Sachant qu'on a utilisé 21,3 g de chlorure de butanoyle et obtenu 20,0 g du composé B.
 - a) Déterminer le rendement de la réaction puis calculer la masse minimale d'amine nécessaire à la réaction.
 - b) Expliquer, pourquoi, bien que la réaction soit totale, le rendement n'est pas voisin de 100%.
 - c) Citer deux autres corps qui, agissant sur la même amine, conduirait au même composé B. Ecrire dans chaque cas l'équation-bilan de la réaction.

Exercice 35

- 1) Par oxydation ménagée d'un composé A, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la D.N.P.H et fait rosir le réactif de Schiff. En déduire les natures et les formules générales des composés A et B.
- 2) On ajoute à B une solution de dichromate de potassium en milieu acide ; la solution devient verte et on obtient un composé organique C. Donner en justifiant votre réponse la formule générale de C.
- 3) C peut agir sur A ; on obtient alors du propanoate de propyle.

- a) En justifiant donner les formules semi-développées de A, B et C ; indiquer les noms de ces trois composés.
- b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a permis d'obtenir C à partir de B.
- 2) C peut agir sur du chlorure de thionyle pour former un composé organique D pouvant réagir sur A.
- a) Donner la formule semi-développée et le nom de D. Ecrire l'équation de la réaction de D sur A.
- b) Comparer la réaction précédente avec celle de C sur A.

Exercice 36

Le 4-(N,N-diméthylaminobenzoate d'amyle) est un composé qui absorbe les rayons ultra-violet non arrêtés par la couche d'ozone. Ce composé noté X intervient dans la suite des réactions (1) ; (2) ; et (3) :

- (1) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{A} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$
- (2) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{X} + \text{HCl}$
- (3) $\text{B} \xrightarrow{\text{Oxydant}} \text{Acide, 3 - méthylbutanoïque}$

- 1) Identifier les composés A, B et X.
- 2) Quels sont les groupes fonctionnels présents dans la molécule de X ?
- 3) Quelles sont les caractéristiques de la réaction (2) ?
- 4) Ecrire les équation-bilans des réactions (1) et (2).
- 5) Ecrire l'équation-bilan de la réaction (3) sachant que l'oxydant est l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en solution acidifiée.
- 6) L'acide 3-méthylbutanoïque peut, en présence d'un agent déshydratant adéquat, conduire à un dérivé D. Donner la formule semi-développée et le nom du dérivé D.

Exercice 37

On considère deux composés organiques A et B isomères et possédant la même fonction chimique.

- 1) La réaction entre un anhydride d'acide et le composé organique A fournit un acide carboxylique et un corps D dont la formule est : $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}-\text{C}-\text{CH}_3$

CHIMIE TS

Quels sont les formules semi-développées et les noms de l'anhydride d'acide, de l'acide carboxylique et du composé organique A ? Quelle est la fonction chimique de A ? Quel est son nom ?

Écrire l'équation-bilan de la réaction et préciser ses caractéristiques.

Donner les formules semi-développées et noms possibles de B.

Si l'oxydant est en défaut, l'oxydation ménagée de B conduit à un composé organique E. Si l'oxydant est en excès, l'oxydation ménagée de B conduit à un composé organique F.

Donner les formules semi-développées et les noms des composés B, E et F.

L'oxydation du composé B est réalisée par une solution acidifiée de dichromate de potassium de concentration molaire $C = 0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ en excès.

Écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction et calculer le volume de la solution de dichromate nécessaire pour oxyder une masse $m = 0,80 \text{ g}$ de B en F.

Exercice 38

La réaction entre un corps A de formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ et l'eau donne un acide carboxylique B et un alcool C.

1) Donner la fonction chimique du corps A. Quel est le nom de cette réaction ?

Rappeler ses caractéristiques.

2) L'action d'une masse $m_B = 2 \text{ g}$ de B sur un composé D donne un composé ionique E, qui, par chauffage donne de l'eau et le composé G dont la formule est donnée ci-contre.

a) Donner le nom et la fonction chimique du composé G.

Puis en déduire les formules semi-développées et les noms des composés B, D et E.

b) Sachant qu'il s'est formé une masse $m_G = 1,35 \text{ g}$ du composé G.

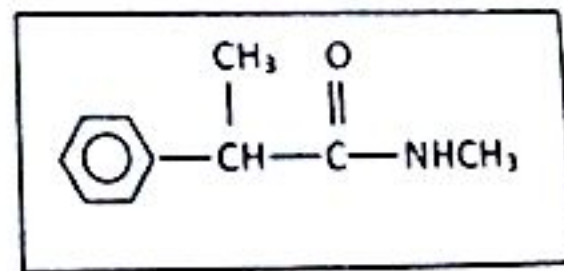
b.1) Écrire l'équation-bilan de la réaction traduisant la formation du composé E puis celle du composé G.

b.2) Calculer le rendement de la réaction aboutissant à la formation de G.

b.3) Déterminer la masse minimale du composé E qu'il faut utiliser.

3) L'action d'une solution de permanganate de potassium acidifiée sur l'alcool C donne un composé organique F qui réagit avec la D.N.P.H, mais est sans action sur la liqueur de Fehling.

a) Quelle est la fonction chimique du composé F ? Qu'en déduisez-vous pour le corps C ?



- b) Ecrire l'équation-bilan traduisant l'action de la solution de permanganate sur C.
- 4) Donner les formules semi-développées et les noms des composés A et C. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le composé A et l'eau.

Exercice 39

On réalise la saponification d'un ester E par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 1 mol.L^{-1} .

- 1) Une masse $m = 8,8 \text{ g}$ de cet ester réagit avec 100 mL de la solution d'hydroxyde de sodium.
- a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de saponification.
- b) Déterminer la masse molaire et la formule brute de l'ester E.
- c) Donner les formules semi-développées et les noms des esters isomères de E.
- 2) On récupère l'alcool C formé au cours de la réaction de saponification. Son oxydation ménagée par un excès d'une solution de dichromate de potassium en milieu acide conduit à un acide carboxylique A. Le volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de cet acide de concentration $4,6 \text{ g.L}^{-1}$, est neutralisé exactement par un volume $V_b = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium décimolaire.
- a) Calculer la concentration molaire et la masse molaire de cet acide A. En déduire sa formule brute et celle de l'alcool C.
- b) Identifier l'ester E (formule semi-développée et nom). En déduire la formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique qui a servi à la préparation de cet ester E.

Exercice 40

L'acide lactique est un acide carboxylique α -hydroxylé. De ses multiples propriétés on peut citer celle d'augmenter l'élasticité de la peau, de lisser les rides peu profondes, les imperfections de surface et de pigmentation. Sa formule semi-développée est la suivante: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$

- 1) Entourer et nommer le (s) groupe (s) fonctionnel (s) présent (s) dans la molécule de l'acide lactique.
- 2) On fait réagir l'acide lactique avec un alcool A, de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, en présence d'acide sulfurique. Il se forme uniquement un ester B et de l'eau. La molécule de l'alcool A a une chaîne carbonée ramifiée ; elle peut également subir une oxydation ménagée.

Donner les formules semi-développées de l'alcool A et de l'ester B.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'acide lactique et l'alcool A.

2) L'ester B peut réagir avec l'hydroxyde de sodium pour donner du lactate de sodium et l'alcool A. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

3) La déshydratation intermoléculaire de l'acide lactique conduit au lactide, molécule précurseur du polymère polylactique ou PLA, qui est un matériau biodégradable.

4) Ecrire les équations des réactions de déshydratation de l'acide lactique dans les cas suivants :

1^{er} cas : le produit de la déshydratation est un anhydride d'acide ;

2^{ème} cas : le produit de la déshydratation est un ester.

Exercice 41

L'aspirine ou acide acétylsalicylique a pour masse molaire $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$, sa formule semi développée est donnée ci-contre.

L'aspirine réagit à chaud sur la soude.

1) Nommer les fonctions oxygénées présentes dans la molécule, encadrer ces fonctions.

2) L'action des ions OH^- met en jeu deux types

3) de réactions. Lesquelles ? Préciser pour chaque réaction la fonction concernée

4) Préciser les caractéristiques de chaque réaction.

5) Un comprimé d'aspirine dosé à 500mg est broyé puis mélangé à 10mL de solution de soude molaire. L'ensemble est chauffé pendant quelques minutes (réaction 1). Après refroidissement ; on verse l'ensemble dans une fiole jaugée de 200mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

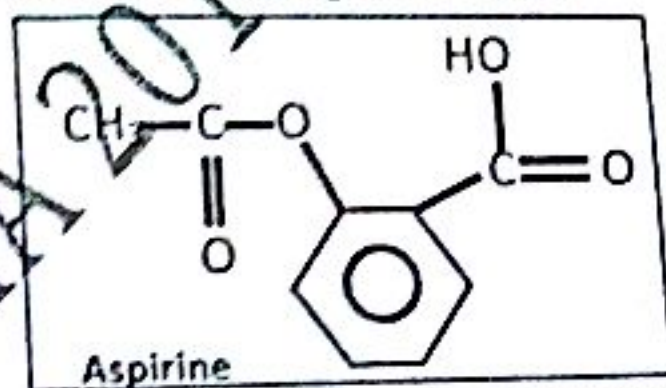
On obtient une solution (S). Pour déterminer l'excès d'ions hydroxyde (OH^-), on dose 10mL de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a versé 10mL.

a) Calculer la quantité d'ions hydroxyde initialement mélangée avec le comprimé d'aspirine.

b) Ecrire l'équation bilan du support du dosage (on notera réaction 2), calculer la quantité d'ions OH^- dans la prise d'essai.

c) En déduire la quantité d'ions OH^- consommée par la réaction 1. Calculer la masse d'acide acétylsalicylique présente dans un comprimé.

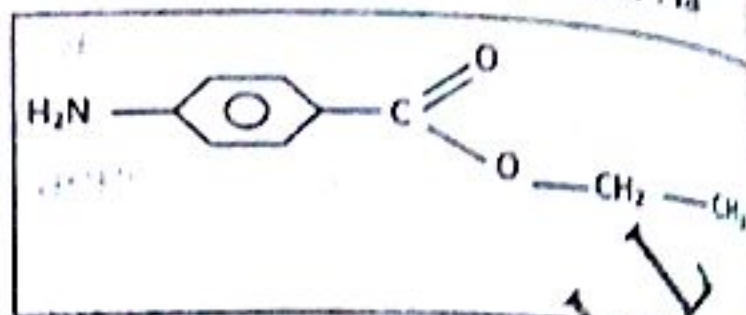
L'indication << aspirine dosée à 500mg >> est elle exacte ?



Exercice 42

Donnée : masse volumique de B : $\rho = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$

Un médicament pouvant soulager des douleurs contient un principe actif : la benzocaïne ou 4-aminobenzoate d'éthyle que l'on notera E et dont la formule semi-développée est :



1) Recopier la formule semi-développée E et entourer

ses groupes fonctionnels en précisant la nature de chaque fonction.

2) La synthèse de la molécule de E est possible à partir d'un acide carboxylique A et d'un autre composé liquide noté B.

a) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées de A et de B.

b) Quel est le nom de cette réaction ? Nommer le corps B.

c) Sur le plan industriel cette synthèse présenterait deux inconvénients : lesquels ?

3) Afin d'éviter ces inconvénients, il est possible de synthétiser la molécule de E en remplaçant le réactif A par un dérivé chloré plus efficace noté C.

a) Donner la formule semi-développée de C.

b) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées.

c) Un industriel disposant d'un volume $v = 100 \text{ L}$ du composé B désire produire du benzocaïne E. Si le rendement de la réaction est de 100%, de quelle masse du corps C devrait-il disposer ? Quelle serait alors la masse de produit E obtenue ?

Exercice 43

Après son cours de chimie organique, un élève se propose de fabriquer du savon. Il achète au marché de l'huile d'olive et décide de fabriquer, avec les produits nécessaires, un savon à l'huile d'olive. L'huile d'olive renferme des corps gras formés essentiellement à partir d'acide oléique.

On y trouve aussi d'autres corps gras, en provenance de l'acide palmitique, entre autres.

Pour la suite de l'exercice, on ne prendra en compte que les corps gras issus de l'acide oléique.

L'acide oléique a pour formule brute $\text{C}_{18} \text{H}_{34} \text{O}_2$.

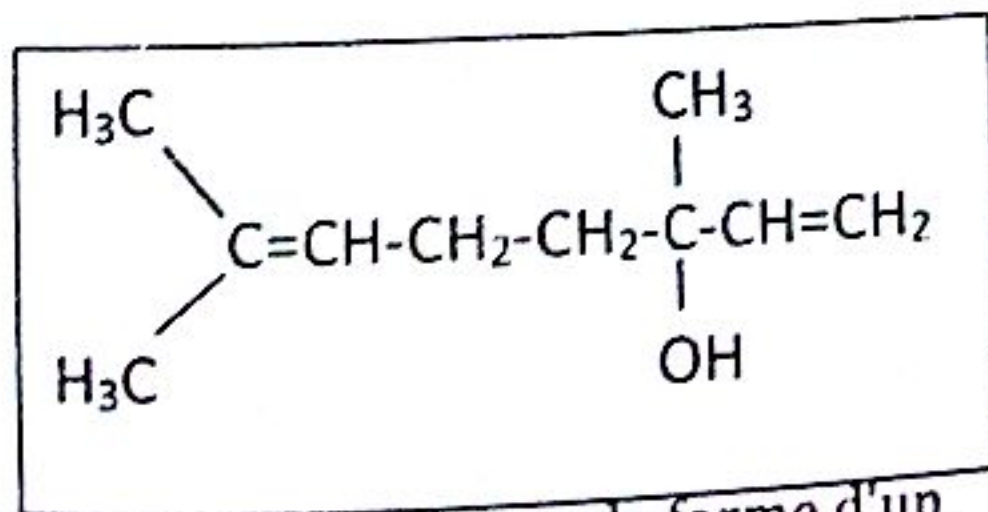
- Comment appelle-t-on les composés organiques qui, comme l'acide oléique, permettent d'obtenir les corps gras ?
- La réaction entre l'acide oléique et le glycérol ou propan-1, 2, 3-triol donne un corps gras appelé l'oléine. Ecrire l'équation bilan de la réaction ; on notera l'acide $R-COOH$.
- Quelle est la fonction chimique du produit organique obtenu ?
- Comment nomme-t-on cette réaction ?
- Pour fabriquer son savon, l'élève utilise de l'hydroxyde de potassium ou potasse (KOH), l'huile achetée et les autres produits nécessaires.
- 1 L'élève fait d'abord un premier test. Il chauffe un mélange contenant à $2 \cdot 10^{-2}$ mol d'oléine, $5 \cdot 10^{-2}$ mol d'hydroxyde potassium, 2 mL d'éthanol. Après les différentes étapes, il obtient du savon de masse 11 g.
- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'oléine et l'hydroxyde de potassium. On donnera le nom systématique du savon et de l'autre produit obtenu.
- Donner le nom de cette réaction. Pourquoi opère-t-on à chaud ? La réaction est-elle totale ?
- 2 Un des réactifs est en défaut. Lequel ? Justifier la réponse.
- 3 Quelle masse de savon devrait-on obtenir théoriquement ?
- 4 Calculer le rendement de cette réaction. L'opération mérite-t-elle d'être renouvelée ?

Exercice 44

Un professeur de chimie propose à ses élèves de terminale S de préparer un savon parfumé à la lavande sur deux séances de travaux pratiques.

1) Séance n° 1 : préparation du parfum à odeur de lavande.

Le parfum à odeur de lavande, ou acétate de linalyle, utilisé pour parfumer le savon est une espèce chimique présente dans l'essence naturelle de lavande. Mais il peut aussi être préparé au laboratoire, entre autres par action de l'acide acétique sur le linalol.



À température ordinaire, le linalol se présente sous la forme d'un

liquide incolore et odorant, de formule semi-développée ci-dessous :

Données :

Nom de l'espèce chimique	Acétate de Linalyle	Linalol	Acide acétique	Anhydride acétique
Densité	0,89	0,87	1,05	1,08
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	196	154	60	102

1.1) Recopier la formule semi-développée du linalol et entourer le groupe caractéristique de la fonction alcool.

1.2) À quelle famille chimique l'acétate de linalyle appartient-il ?

1.3) En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation-bilan de la réaction correspondant à la préparation de l'acétate de linalyle. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

1.4) On utilise un mélange équimolaire de linalol et d'acide acétique en présence d'acide para-toluène sulfonique qui joue le rôle de catalyseur. Qu'est-ce qu'un catalyseur ?

1.5) À partir de 40 mL de linalol, on récupère 2,5 mL d'acétate de linalyle.

a) Calculer le rendement de la synthèse.

b) Que proposeriez-vous pour améliorer le rendement, sans changer la nature des réactifs ?

c) Que proposeriez-vous pour améliorer le rendement, en changeant l'un des réactifs ?

2) Séance n°2 : préparation du savon.

Les savons durs sont des carboxylates de sodium que nous représenterons par la formule générale RCOONa où R est une chaîne carbonée linéaire comportant de 10 à 20 atomes de carbone. Ils sont préparés par action de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium) sur les corps gras qui sont des triesters du glycérol.

2.1) Écrire la formule semi-développée générale d'un corps gras.

2.2) En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction entre un corps gras et la soude.

2.3) Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ? On prépare ce savon à partir d'huile d'olive, corps gras qui est principalement composé d'oléine.

Résumé du mode opératoire : après un chauffage à reflux des réactifs pendant 30 minutes, en présence d'éthanol qui permet d'homogénéiser le mélange, on

refroidit le ballon puis on verse le mélange dans une solution saturée de chlorure de sodium. Après quelques instants, le savon précipite en surface. On le filtre sous vide, on le rince à l'eau froide et on le sèche.

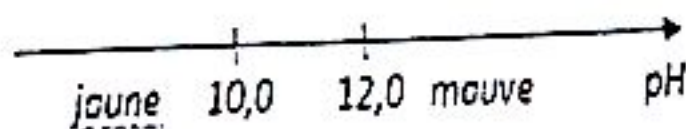
Nom de l'espèce chimique	Oléine	Oléate de sodium
Solubilité dans l'eau	très soluble	faible
Solubilité dans l'eau salée saturée	très faible	très faible
solubilité dans l'éthanol	très grande	très faible

3) Séance n°3

Dans un bêcher, les élèves mélangent le savon fraîchement préparé avec l'acétate de linalyle puis ils ajoutent 3 gouttes de jaune d'alizarine "G" qui est un indicateur coloré acido-basique. On obtient une couleur mauve rappelant celle de la lavande. Les élèves déposent le mélange dans un petit moule en papier confectionné pour l'occasion et laissent sécher. Une semaine plus tard, le mini savon est démoulé et les élèves constatent le réalisme du savon obtenu: odeur, couleur, propriétés détergentes. Pourtant le professeur déconseille fortement aux élèves de se servir de ce savon pour se laver.

Pourquoi une telle réaction du professeur après une réalisation de longue haleine menée avec enthousiasme par les élèves ?

Donnée : zone de virage et teintes du jaune d'alizarine G:



Exercice 45

- 1) L'action d'un acide carboxylique X sur un alcool primaire donne un produit de formule brute $C_4H_8O_2$. Quelles sont les formules semi-développées possibles de ce produit ? Donner les noms correspondants.
- 2) En faisant réagir l'ammoniac sur X on obtient un carboxylate d'ammonium Y. Celui-ci par chauffage se déshydrate. On obtient un composé Z de formule brute C_3H_7ON .
 - a) Ecrire les formules semi-développées de X, Y et Z, donner leur nom.
 - b) Ecrire les équations bilans de la formation de Y et de Z.

c) On a obtenu, 4,6 g du composé de formule brute C_3H_7ON . Sachant que le rendement de la réaction de déshydratation est de 85%. Déterminer sa masse de carboxylate d'ammonium utilisée

Exercice 46

Dans leur Mémoire publié en 1862 sous le titre Recherche sur les affinités, Berthelot et Pica de Saint Gilles écrivent :

« ... Les esters sont formés par l'union des acides et des alcools ; ils peuvent reproduire en se décomposant les acides et les alcools [...] En général, les expériences consistent [...] à faire agir sur un alcool pur un acide pur, les proportions de l'alcool et de l'acide étant déterminées par des pesées précises [...]. Le produit final se compose de quatre corps à savoir : l'ester, l'alcool libre, l'acide libre, l'eau. Mais ces quatre corps sont dans des proportions telles qu'il suffit de déterminer exactement la masse d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire toutes les autres, pourvu que l'on connaisse les masses des matières primitivement mélangées [...] Ceci posé, entre les quatre éléments suivants : ester, alcool, acide, eau, le choix ne saurait être douteux, c'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer. »

Dans cette partie, on étudie la transformation chimique entre l'acide éthanoïque et l'éthanol afin de comprendre la phrase soulignée dans le texte.

	acide éthanoïque	éthanol	éthanoate d'éthyle
masse molaire M en $g \cdot mol^{-1}$	60,0	46,0	88,0
masse volumique en $g \cdot mL^{-1}$	1,05	0,79	0,90

Données :

Au laboratoire, on mélange dans un flacon, un volume $V_1 = 57$ mL d'acide éthanoïque et un volume $V_2 = 58$ mL d'éthanol. Le flacon est ensuite hermétiquement fermé et placé dans l'obscurité à température ambiante. On laisse le système évoluer pendant six mois ; après cette durée, l'état final du système n'est pas encore atteint.

- calculer la quantité de matière n_1 d'acide éthanoïque introduite dans le flacon.
 montrer que le mélange réalisé est équimolaire.
 au bout de six mois, le flacon est ouvert et on y prélève un volume $V = 2,0 \text{ mL}$ du mélange. L'acide éthanoïque restant dans ce prélèvement est dosé, à froid, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_8 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré de fin de dosage. Le volume équivalent est égal à $V_E = 12,0 \text{ mL}$.
 A l'aide des formules semi-développées, écrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol.
 Ecrire l'équation de la réaction chimique support du dosage.
 Définir l'équivalence du dosage et en déduire la quantité de matière n_r d'acide éthanoïque restant au bout de six mois dans le prélèvement de $2,0 \text{ mL}$.
 En supposant que le volume du milieu réactionnel est resté constant au cours du temps, en déduire la quantité de matière n_R d'acide éthanoïque restant au bout de six mois dans le milieu réactionnel.
 Déterminer les quantités de matière de toutes les espèces chimiques présentes dans le flacon au bout de six mois.
 A partir des résultats obtenus à la question précédente, justifier la phrase soulignée dans le texte de Berthelot et Péan de Saint Gilles. Aucun calcul n'est demandé

Exercice 47

Issu de traditions millénaires, le *monoi* de Tahiti (produit cosmétique) vous assure de bénéficier des vertus de la fleur de Tiaré et de l'huile de coprah raffinée qui le composent... L'huile de coprah est très riche en acides gras saturés (45 % d'acide laurique notamment). Endémique en Polynésie Française, la fleur de Tiaré présente des propriétés originales... Elle sécrète en effet une huile essentielle riche en alcools et en esters (salicylate de méthyle...) connus pour leurs propriétés assainissantes et apaisantes. « d'après le site Internet de l'Institut du Monoi »

Les parties 1 et 2 sont indépendantes. Cet exercice a pour objectif d'étudier une utilisation de l'huile de coprah pour fabriquer du savon puis d'étudier quelques propriétés d'un ester présent dans la fleur de Tiaré.

Données :

Nom	Formule	Masse molaire
laurate de glycéryle	$\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{O}_6$	$M_1 = 638 \text{ g.mol}^{-1}$
laurate de sodium	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Na}$	$M_2 = 222 \text{ g.mol}^{-1}$
Glycerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$M_3 = 92,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Partie 1 : La transformation chimique de l'huile de coprah

Le savon de Marseille est fabriqué avec des huiles végétales telles que l'huile d'arachide, l'huile de coprah, au grand pouvoir moussant, et l'huile de palme. On lit sur le site de la savonnerie "Le Sérail" : " La première étape de fabrication est le mélange des huiles végétales avec l'alcali* auquel on va ajouter du sel de mer. "

La cuisson consiste à porter à ébullition la pâte pendant quatre heures à une température d'environ cent degrés."

* alcali : nom générique d'une base. Exemples : soude (hydroxyde de sodium) ou potasse (hydroxyde de potassium).

1.1 Quel est le nom de la réaction chimique citée ci-dessus, qui met en jeu une huile et l'alcali ?

1.2 L'huile de coprah est constituée d'un mélange de triglycérides. Après avoir rappelé la formule générale d'un triglycéride, écrire l'équation de la réaction entre un triglycéride et l'hydroxyde de sodium.

1.3 On considère pour la suite que l'huile est constituée uniquement du laurate de glycéryle qui est un triglycéride de l'acide laurique. L'acide laurique a pour formule $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$.

Donner la formule semi-développée du savon obtenu, le laurate de sodium, par action de la solution de soude sur le laurate de glycéryle.

1.4 Dans une savonnerie, pour obtenir 1,0 tonne de savon, on utilise une masse $m_1 = 1,3$ tonnes de laurate de glycéryle et un volume $V_0 = 2,0 \text{ m}^3$ de solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_0 = 6,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On note n_1 la quantité de matière initiale de laurate de glycéryle et n_0 celle d'hydroxyde de sodium.

1.4.a. Montrer que la quantité maximale de glycérol formée est $x = 2,0 \times 10^3$ mol.

1.4.b. En déduire la masse maximale m_2 de laurate de sodium attendue.

1.4.c. Définir le rendement de la synthèse du savon puis le calculer.

2. Partie 2 : Le salicylate de méthyle issu de la fleur de Tiaré :**Données**

Nom	Formule	Température d'ébullition (1 bar)
acide salicylique	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	$\theta_1 = 211^\circ\text{C}$
Méthanol	CH_3OH	$\theta_2 = 65^\circ\text{C}$
salicylate de méthyle	$\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$	$\theta_3 = 223^\circ\text{C}$

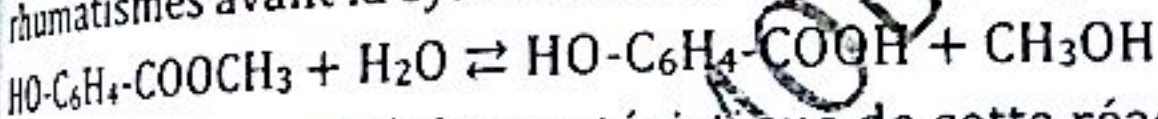
Le salicylate de méthyle, présent dans la fleur de Tiaré, est un composé moléculaire pouvant subir différentes réactions de décomposition ou de dégradation dont deux d'entre elles sont étudiées ci-après.

Sa formule semi-développée est ci-contre :

2.1 Réaction d'hydrolyse du salicylate de méthyle.

2.2 Recopier la formule du salicylate de méthyle puis entourer et nommer les groupes caractéristiques de cette molécule.

2.3 En 1844, Auguste Cahours réalise l'hydrolyse du salicylate de méthyle, accédant ainsi à l'acide salicylique qui fut employé comme médicament contre les rhumatismes avant la synthèse de l'aspirine. L'équation de cette réaction est :



6) Citer une propriété caractéristique de cette réaction.

7) Citer un procédé permettant d'augmenter la vitesse de réaction.

8) Citer un procédé permettant d'obtenir davantage de produit par déplacement d'équilibre.

Exercice 48

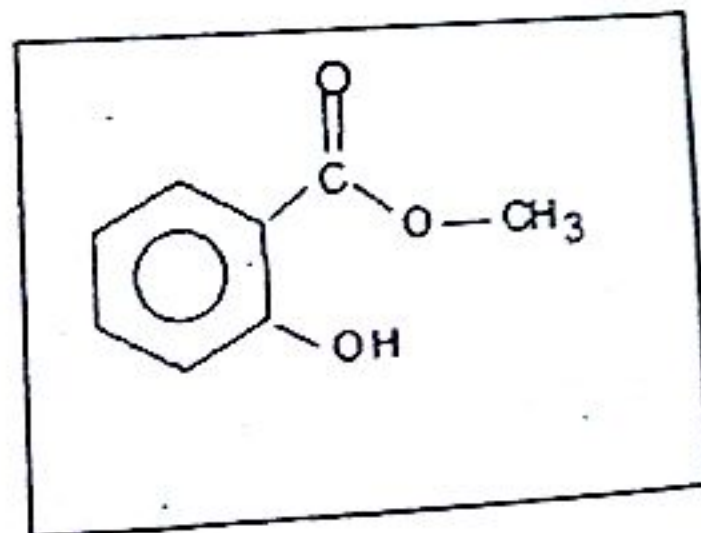
Les esters représentent une famille chimique jouant un rôle capital dans la constitution des parfums.

2.1 Ecrire la formule générale d'un ester

2.2 Citer deux exemples d'ester ; écrire leur formule semi-développée et leur nom.

2.3 Le salicylate de méthyle est utilisé en parfumerie et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen. Il se prépare à partir d'acide salicylique

($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$) et de méthanol (CH_3OH).



2.3.1 Ecrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification de l'acide salicylique par le méthanol.

2.3.2 On introduit dans un ballon 0,20 mol d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et 7 mL d'acide sulfurique concentré.

- Quelle masse d'acide salicylique doit-on peser ?
- Montrer que le méthanol est en large excès. Quel est l'intérêt de procéder ainsi ?
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Quels instruments peut-on utiliser pour mesurer les deux volumes liquides (60 mL et 7 mL) ? justifier la réponse.
- Après traitement du contenu du ballon, extraction et lavage de l'ester, on obtient une masse de 21,0 g d'essence de Wintergreen.
 - Quelle masse maximale d'ester pouvait-on espérer recueillir ?
 - En déduire le rendement de cette préparation.

Données

Composé	Formule	Masse volumique (g.mL ⁻¹) pour les liquides	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
Acide salicylique	HO-C ₆ H ₄ -CO ₂ H		138
Méthanol	CH ₃ -OH	0,79	32
Salicylate de méthyle	HO-C ₆ H ₄ -COOCH ₃	1,18	152

Exercice 49

Le P.A.S. (acide para-aminosalicylique) sous sa forme sodique est un antibiotique utilisé pour lutter contre la tuberculose. On se propose d'en déterminer la formule.

Le P.A.S est un dérivé de l'acide salicylique, lui-même dérivé de l'acide benzoïque.

1. L'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un acide carboxylique de formule brute C₇H₆O₂ comportant un noyau aromatique.

- Ecrire la formule semi-développée de l'acide benzoïque.

thanol

r

es

e

ue

de

502

On peut obtenir l'acide benzoïque en oxydant le toluène (ou méthylbenzène) par le dichromate de potassium en milieu acide. Ecrire les deux demi-équations électroniques et l'équation-bilan de cette réaction.

2. L'acide salicylique

a) Le nom officiel de l'acide salicylique étant l'acide 2-hydroxybenzoïque, donner sa formule semi-développée ainsi que sa formule brute.

b) On peut faire réagir l'acide salicylique sur l'anhydride éthanoïque et on obtient du chlorure d'hydrogène et de l'acide acétylsalicylique communément appelé aspirine.

L'aspirine est utilisée, entre autres, comme analgésique et antipyrétique. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction et expliquer pourquoi préfère-t-on l'anhydride éthanoïque à la place de l'acide éthanoïque pour réaliser cette préparation.

3. Le P.A.S.

a) La masse molaire moléculaire du P.A.S. est 153 g.mol^{-1} ; sa composition centésimale massique est la suivante : 54,90% de carbone, 4,58% d'hydrogène, 9,15% d'azote et 31,37% d'oxygène. Déterminer sa formule brute.

b) En comparant les formules brutes du P.A.S. et de l'acide salicylique déduire la fonction chimique qui est venue se substituer à un hydrogène sur le noyau aromatique de l'acide salicylique pour former le P.A.S.

c) L'examen du spectre I.R. de la molécule de P.A.S. montre que le noyau aromatique est trisubstitué en 1,2,4. En déduire la formule semi-développée de cette molécule et son nom officiel.

4. C'est la forme sodique qui est utilisée comme médicament. Pour l'obtenir on fait agir la molécule de P.A.S. sur l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse. Ecrire l'équation traduisant cette réaction chimique en considérant uniquement l'acidité due au groupe carboxyle.

Exercice 50

Les parties A et B sont indépendantes.

PARTIE A

1. Nommer les composés organiques A, B, D, E dont les formules suivent et préciser la famille chimique de chaque composé.

(A) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-OH} \end{array}$	(B) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-Cl} \end{array}$
(D) $\begin{array}{l} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-O} \end{array} \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-O} \end{array} \end{array}$	(E) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{-NH}_2 \end{array}$

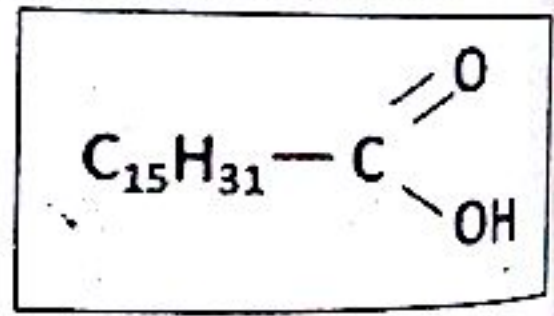
2. Ecrire l'équation-bilan d'une réaction qui permet d'obtenir :
- le composé B à partir du corps A ;
 - le composé D à partir de l'acide propanoïque ;
 - le composé E par une réaction rapide et totale.

PARTIE B

Traditionnellement, dans nos campagnes africaines les femmes recyclaient les graisses et les huiles d'origine animale ou végétale pour en faire du savon. Le savon est également fabriqué en usine.

- Les graisses et les huiles sont des corps gras. Les corps gras sont pour la plupart des triglycérides. Rappeler ce qu'est un triglycéride.
- Rappeler la formule semi-développée du propan-1,2,3-triol ou glycérol.

5. L'acide palmitique ou acide hexadécanoïque a pour formule :



En faisant réagir le glycérol sur l'acide hexadécanoïque on obtient un composé organique nommé palmitine.

5.1 Ecrire, à l'aide de formules semi-développées, l'équation-bilan de la réaction du glycérol sur l'acide hexadécanoïque. Nommer cette réaction et dire si elle est totale ou non.

5.2 La palmitine est aussi présente dans l'huile de palme. Dans une usine de la place on fabrique du savon à partir de la palmitine provenant d'huile de palme. Pour cela, on y réalise la saponification de la palmitine contenue dans 1500 kg d'huile de palme renfermant, en masse, 47 % de palmitine. La base forte utilisée est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

5.2.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de saponification de la palmitine par la solution d'hydroxyde de sodium et entourer la formule du produit qui correspond au savon.

52.2 Calculer la masse de savon obtenue si le rendement de la réaction est de 80 %.

Exercice 51

Le développement de la chimie organique de synthèse, à la fin du XIX^e siècle, a conduit à des substances d'odeurs attrayantes qui ont eu une grande influence sur la parfumerie.

Les substances odorantes appartiennent à des familles très diverses de composés chimiques : alcools, aldéhydes, cétones ou esters.

Parmi ces derniers, on peut citer l'acétate de benzyle présent dans l'essence de rose et le salicylate de méthyle constituant principal de l'essence de Wintergreen

de certaines plantes.

1. Pour chaque famille de composés citée dans le texte écrire la formule du groupement fonctionnel puis donner un exemple de composé (formule semi-développée et nom) de la famille.

2. La formule semi-développée de l'acétate de benzyle est : $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$
De quel acide et de quel alcool dérive l'acétate de benzyle ?

3. Ecrire l'équation-bilan de la préparation de l'acétate de benzyle à partir de ces composés et préciser les caractéristiques de cette réaction.

4. Un laborantin prépare le salicylate de méthyle par réaction de l'acide salicylique (ou acide 2-hydroxybenzoïque $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) avec le méthanol.

Pour ce faire, il introduit dans un ballon une masse de 13,7 g d'acide salicylique, un volume de 12 mL de méthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Il procède au chauffage pendant une heure. La réaction terminée, le mélange est refroidi puis séparé. Après séchage de la phase organique, une masse de 11,4 g de salicylate de méthyle est obtenue.

5.1 Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

5.2 Déterminer le réactif limitant ou réactif en défaut.

5.3 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Et pourquoi chauffe-t-on ?

5.4 Calculer le rendement de cette préparation.

Données : $M(\text{acide salicylique}) = 138 \text{ g/mol}$; $M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g/mol}$;

$M(\text{salicylate de méthyle}) = 152 \text{ g/mol}$; Masse volumique du méthanol :

$\rho = 0,80 \text{ kg.L}^{-1}$.

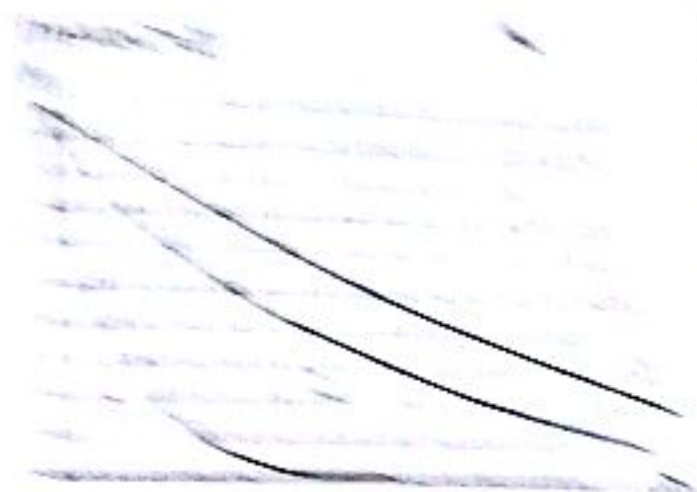
CINETIQUE CHIMIQUE

COLLECTION MOBAIL

5 L.S.L.L

CASE STUDY: CEMENTATION

1. Introduction
 The cementation process is a chemical reaction between a metal and a solution of a metal salt. This process is used to coat a metal surface with a layer of a different metal. The reaction is typically exothermic and can be controlled by adjusting the concentration of the metal salt solution and the temperature of the reaction.



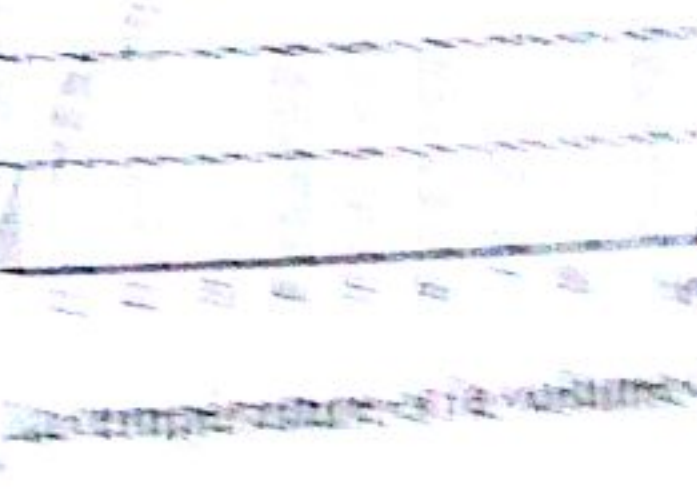
2. Materials and Methods
 The materials used in this study include a metal substrate, a solution of a metal salt, and a catalyst. The metal substrate is a piece of metal that is to be coated. The solution of a metal salt is prepared by dissolving a metal salt in a solvent. The catalyst is a substance that speeds up the reaction without being consumed. The method involves immersing the metal substrate in the solution of the metal salt and allowing the reaction to proceed for a certain period of time.



3. Results and Discussion
 The results of the study show that the rate of cementation is significantly affected by the concentration of the metal salt solution and the temperature of the reaction. The rate increases with both concentration and temperature, but the effect of temperature is more pronounced than that of concentration. The catalyst also plays a role in speeding up the reaction, but its effect is less significant than that of the other two factors.



4. Conclusion
 The study concludes that the cementation process is a chemical reaction that is significantly affected by the concentration of the metal salt solution and the temperature of the reaction. The rate of cementation increases with both concentration and temperature, but the effect of temperature is more pronounced. The catalyst also plays a role in speeding up the reaction, but its effect is less significant.



1. Déterminer le réactif limitant.

2. Déterminer la vitesse de formation du diode à $t = 0$ puis à $t = 40$ min.

Comment évolue la vitesse ? Pourquoi ?

Exercice 3

Un acide carboxylique saturé A réagit sur un mono alcool saturé B pour donner un ester E.

Un certain volume de solution aqueuse contenant $m = 0,4$ g de l'acide A est dosé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de solution d'hydroxyde de sodium qu'il faut verser pour atteindre l'équivalence est de $V_b = 17,4 \text{ mL}$.

L'alcool B peut être obtenu par hydratation d'un alcène. L'hydratation de 5,6 g d'alcène produit 7,4 g d'alcool B.

L'oxydation de l'alcool B donne un composé organique qui réagit avec la D.N.P.H. mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

1. Déterminer les formules semi-développées des composés A, B, et E. Préciser la classe du composé B.
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre A et B.
3. A une température T, on prépare plusieurs tubes, au contenu identique. Dans

t (min)	0	2	4	6	9	12	15	20	30	40	50
$n_{a,r}$ (mmol)	40,0	32,0	27,2	24,8	22,0	20,0	18,3	16,8	15,6	14,0	14,0
[Ester] (mol.L ⁻¹)											

chaque tube, on mélange $4 \cdot 10^{-2}$ moles de l'acide A et $4 \cdot 10^{-2}$ d'alcool B, l'ensemble occupant un volume total de 5,9 mL.

A une date t, on détermine par une méthode appropriée le nombre de moles d'acide restant ($n_{a,r}$) dans un tube et on obtient le tableau de valeurs ci-dessous.

- a) Montrer que la concentration molaire de l'ester formé à chaque instant t est donnée par la relation : $[Ester] = \frac{40 - n_{a,r}}{5,9}$

Compléter le tableau puis tracer la courbe représentative de l'évolution de la concentration de l'ester formé au cours du temps. Echelle : 1 cm pour 0,5 mol.L⁻¹ ; 1 cm pour 4 min

- b) Définir la vitesse instantanée d'apparition de l'ester E.

- c) Déterminer la valeur de cette vitesse aux dates $t = 0$, $t = 12 \text{ min}$ et

interpréter l'évolution de la vitesse d'apparition de l'ester au cours du

On soude un ester E de formule générale $C_n H_{2n} O_2$ contenant en son molécule d'oxygène. Cet ester est obtenu par action d'un acide carboxylique sur l'acide méthanoïque sur un alcool A. L'oxydation ménagée de A donne un composé qui, à son tour donne un précipité jaune avec la D.N.P.H et reste sans action sur la liqueur de Fehling.

Déterminer la formule brute de E

Déterminer les composés E et A en donnant leur formule semi développée et leur

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de saponification de E par la soude. A la date

on réalise un mélange contenant les deux réactifs de même concentration

$10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est maintenu à 29°C .

À des dates échelonnées dans le temps on effectue le dosage d'un même volume

$V = 10 \text{ mL}$ du mélange réactionnel par une solution d'acide chlorhydrique de

concentration molaire $C_A = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats obtenus sont consignés dans le

tableau suivant. V_A est le volume d'acide chlorhydrique ajouté à l'équivalence de chaque dosage.

$t \text{ (min)}$	2	4	6	8	10	12	14
$V_A \text{ (mL)}$	8,55	7,40	6,80	6,45	6,20	6,05	5,95
$[\text{Alcool}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$							

21. Écrire l'équation bilan de la réaction de saponification puis rappeler ses caractéristiques.

22. Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage

23. Montrer que la concentration molaire de l'alcool formé à un instant t est donnée par la relation :

$[\text{Alcool}] = 10^{-3}(10 - V_A)$ dans cette relation V_A est en mL.

24. Compléter le tableau puis tracer la courbe $[\text{Alcool}] = f(t)$.

Echelle : $(1 \text{ cm} \rightarrow 1 \text{ min} ; 2 \text{ cm} \rightarrow 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$

2.5. Déterminer la vitesse volumique de formation de l'alcool à la date $t_0 = 0$ et à la date $t_1 = 10$ min. Interpréter l'évolution de cette vitesse.

2.6. En justifiant, tracer sur la courbe précédente, l'allure de la courbe représentant l'évolution au cours du temps de [Alcool] si la température du mélange réactionnel est maintenue à 40°C

Données : masses molaire (en g.mol^{-1}) : $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$

Exercice 5

On veut étudier la cinétique d'une réaction lente entre les ions iodure I^- et le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) H_2O_2 . La concentration de diiode formé est déterminée par spectrophotométrie.

On réalise successivement les trois mélanges ci-dessous (pour chacun des mélanges, l'eau oxygénée est introduite à la date $t = 0$ s) ; dans les trois mélanges, l'acide sulfurique est en large excès.

Le document ci-après donne les courbes représentatives des variations de la concentration de diiode formé en fonction du temps.

L'équation de la réaction étudiée est : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

	Acide sulfurique $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	Solution (K^+, I^-) $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	Eau oxygénée $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$	Eau distillée
Mélange A	10,0 mL	18,0 mL	2,0 mL	0
Mélange B	10,0 mL	10,0 mL	2,0 mL	8,0 mL
Mélange C	10,0 mL	10,0 mL	1,0 mL	9,0 mL

1. Etude de l'état initial

- Calculer, en millimole, les quantités initiales en eau oxygénée et en ion iodure, dans chaque cas.
- Préciser, pour chaque mélange, le réactif limitant.

2. Etude des courbes du document

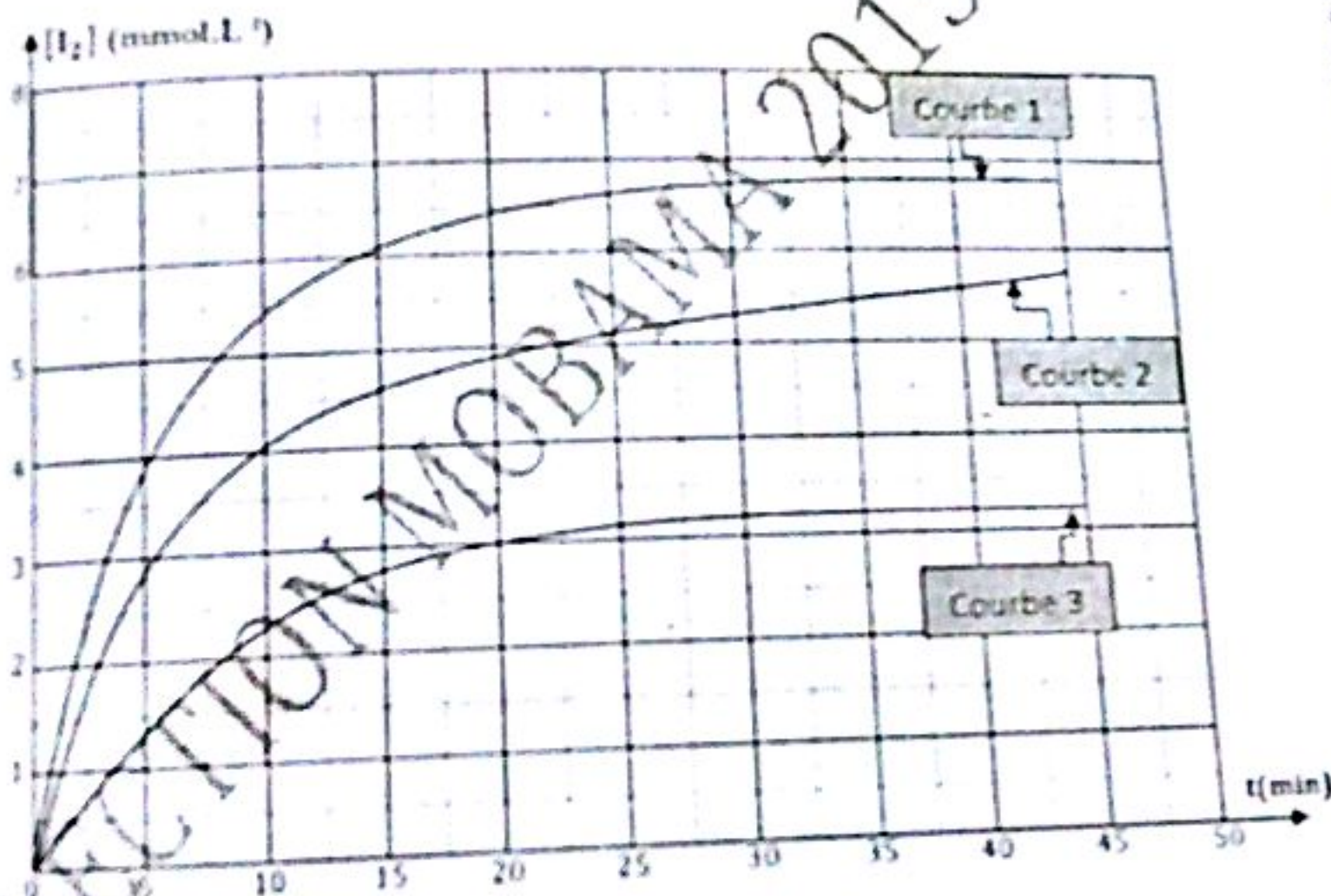
- Calculer, pour chaque mélange, les concentrations finales en diiode lorsque la réaction est terminée.
- Attribuer à chaque courbe numérotée le mélange correspondant A, B ou C en justifiant.
- À $t = 30$ min, les réactions sont-elles terminées dans les trois cas ? Justifier la réponse.

Détermination de vitesses de réaction

- Définir la vitesse instantanée de formation du diiode.
- Calculer pour la courbe n° 2 la vitesse de formation du diiode, en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, lorsque $t = 5 \text{ min}$ puis lorsque $t = 15 \text{ min}$.
- Indiquer le facteur cinétique responsable de cette variation de vitesse au cours du temps.

Rôle de l'acide sulfurique

- Dans cette réaction, l'acide sulfurique peut-il être considéré comme un catalyseur ? Justifier la réponse.
- Expliquer comment on pourrait, expérimentalement, étudier l'influence de la concentration en acide sulfurique sur la vitesse de la réaction.



Exercice 6

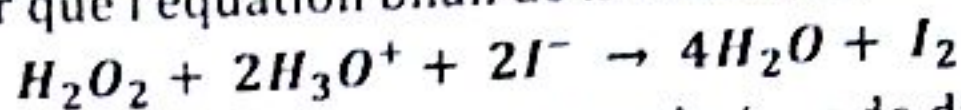
On étudie la cinétique de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 par les ions iodures I^- en présence d'acide sulfurique. On suit cette réaction par spectrophotométrie qui consiste à mesurer l'absorbance A (partie de l'énergie lumineuse absorbée par la solution colorée) L'absorbance est liée à la concentration en diiode I_2 (substance colorée du milieu réactionnel).

A. Etude préliminaire

1. On donne les potentiels redox des couples oxydant réducteur considérés :
 $E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77\text{V}$, $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) 0,54\text{V}$.

1.1 Classer ces deux couples oxydant réducteurs puis écrire leurs demi-équations électroniques.

1.2 Montrer que l'équation bilan de la réaction peut s'écrire :



2. On mesure l'absorbance A pour des solutions de diiode I_2 de concentrations connues, on obtient les résultats consignés dans le tableau suivant :

$[\text{I}_2] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
A	0	0,040	0,102	0,203	0,390	0,770	1,160	1,550

2.1. Tracer la courbe de l'absorbance A en fonction de la concentration molaire de I_2 ($A = f([\text{I}_2])$). Echelles : 1 cm pour 0,1 unité de A ; 1 cm pour $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

2.2. En déduire la relation entre l'absorbance A et la concentration molaire de I_2 .

B. Conditions expérimentales

On place dans la cuve de mesure du spectrophotomètre un volume $V_0 = 1,0 \text{ mL}$ de solution d'eau oxygénée de concentration initiale $C_0 = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$. A l'instant $t = 0$, on ajoute un volume $V'_0 = 1 \text{ mL}$ de solution acidifiée d'iodure de potassium (K^+ , I^-) de concentration molaire $C'_0 = 0,060 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. En justifiant, déterminer le réactif limitant.

2. En considérant la réaction comme totale, calculer la valeur de la concentration molaire en diiode I_2 en fin de réaction.

C. Etude cinétique

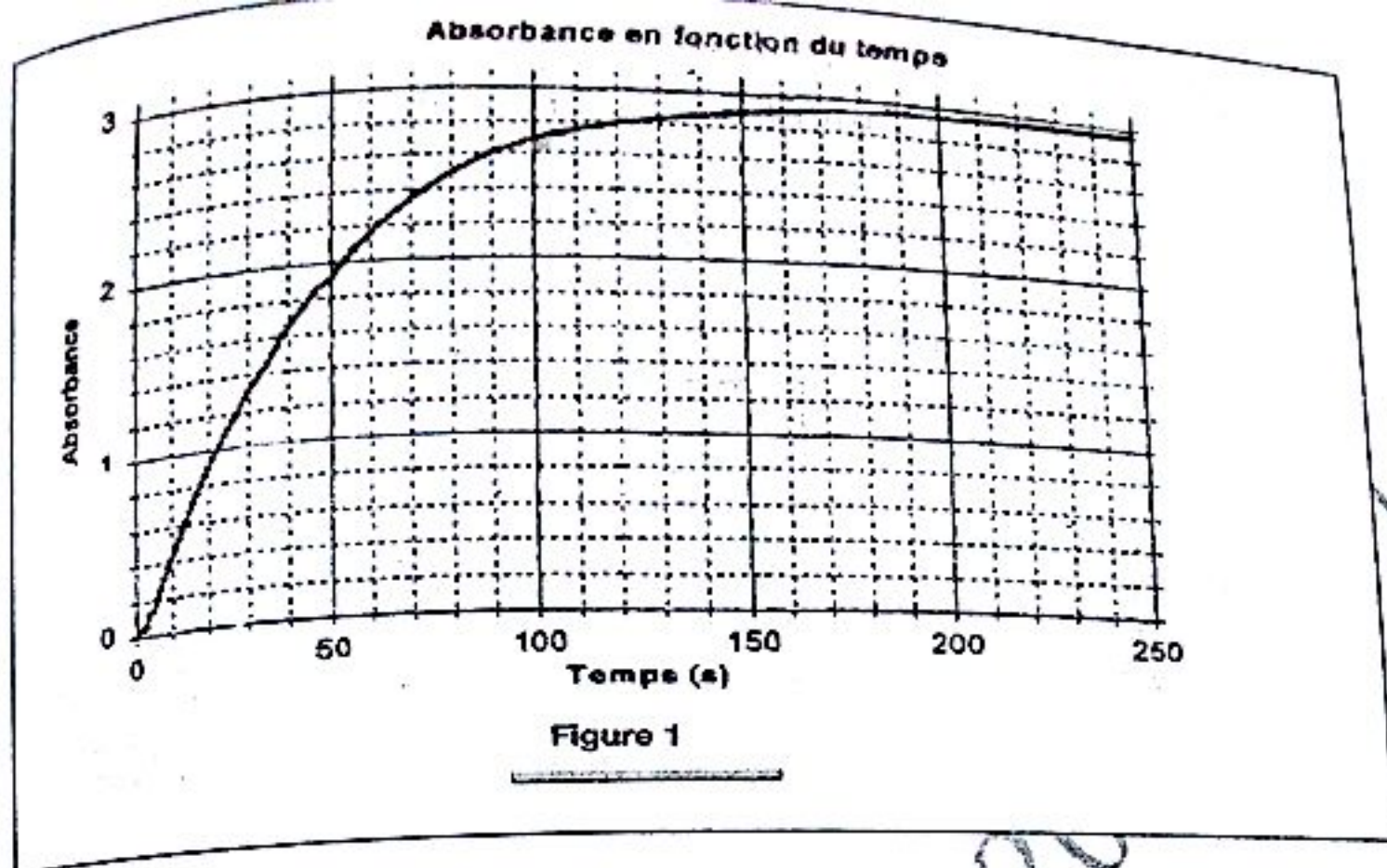
Les mesures de l'absorbance en fonction du temps ont permis de tracer la courbe de la figure 1

1. Définir la vitesse instantanée de formation de diiode à un instant t.

Déterminer sa valeur à la date $t_1 = 50 \text{ s}$ puis à la date $t_2 = 150 \text{ s}$.

2. Comment évolue la vitesse de formation du diiode au cours du temps ?

Donner une explication à ce phénomène.



Exercice 7

1. On veut étudier la cinétique de la réaction entre l'acide méthanoïque et le pentan-1-ol.

1.1. Indiquer le nom de cette réaction puis donner ses caractéristiques.

1.2. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules semi-développées puis nommer le produit organique (E) formé.

2. Afin d'étudier sa cinétique on réalise un mélange comportant $2 \cdot 10^{-3}$ mol de chaque réactif et 2 mL d'acide sulfurique concentré. Le volume du mélange réactionnel égal à 200 mL reste constant.

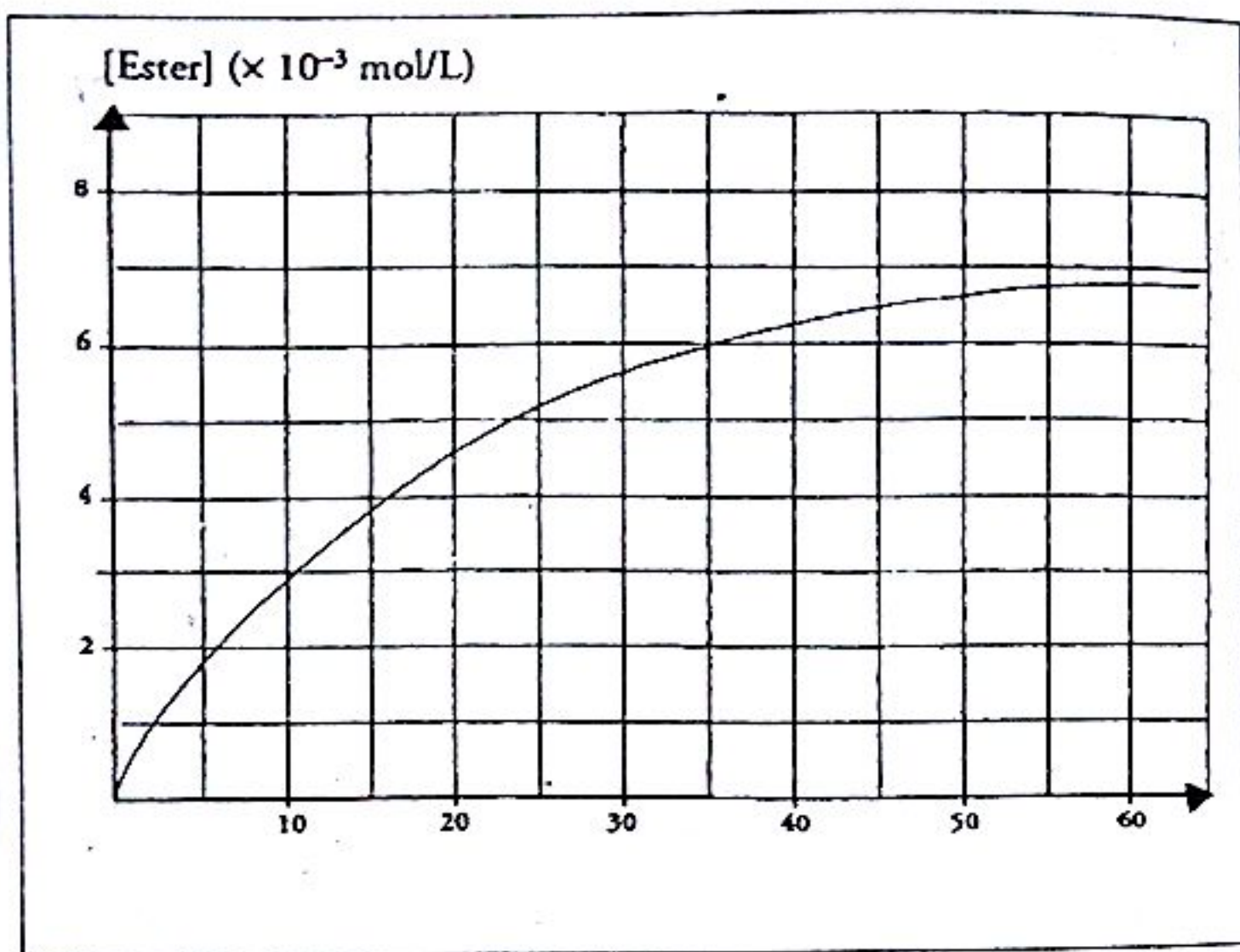
On répartit de façon égale ce mélange dans 10 ampoules scellées. On les plonge dans une enceinte isotherme à 80°C . A intervalles de temps réguliers, on répète l'opération suivante : une ampoule est retirée de l'enceinte et plongée dans un bain d'eau glacée. Le contenu de l'ampoule est dosé à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium. On détermine ainsi la concentration de (E) formé et on trace la courbe $[E] = f(t)$. On obtient la courbe de la figure suivante.

2.1 Pourquoi utilise-t-on une enceinte isotherme ?

2.2 Trouver dans le protocole expérimental deux informations portant sur les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction.

2.3 Définir la vitesse instantanée de formation du produit (E), puis déterminer sa valeur aux dates $t_1 = 10$ min et $t_2 = 30$ min.

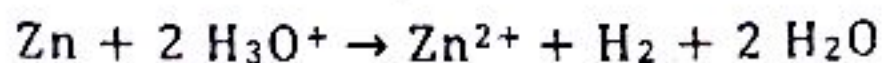
- 2.4 Justifier l'évolution de cette vitesse au cours du temps. Quelle est sa limite lorsque $t \rightarrow +\infty$?
- 2.5 Déterminer graphiquement la quantité de matière de (E) maximale qui peut se former. En déduire le rendement de la réaction.



Exercice 8

Données : masses molaires en g.mol^{-1} : $\text{Zn} = 65,4$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$, $\text{N} = 14$
Le zinc est un métal d'usage courant en raison de ses propriétés intéressantes dont son comportement vis-à-vis de la corrosion.

Le zinc réagit avec l'acide sulfurique dilué et à froid. L'équation bilan de cette réaction s'écrit :



Pour étudier cette réaction, supposée totale, on verse à la date $t_0 = 0$, un volume $V = 75,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique sur une masse $m = 500 \text{ mg}$ de poudre de zinc.

La concentration, en ions hydronium, de la solution d'acide est

$[Fe^{2+}] = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$. Pendant l'expérience la température est maintenue constante égale à 25°C .
 Par une méthode appropriée, on détermine la quantité de matière de dihydrogène qui se forme au cours du temps. On obtient le tableau de valeurs suivant :

t (min)	0	1	3	5	7	9	11	15	20	25	30	35
n(H ₂) en mmol	0,00	0,10	0,40	0,60	0,80	1,03	1,22	1,57	2,01	2,46	2,85	3,25

1 Tracer la courbe donnant les variations de la quantité de matière de dihydrogène formé, en fonction du temps. Echelles: 1 cm pour 2 min ; 1 cm pour 0,2 mmol.

2 Déterminer, graphiquement, les vitesses de formation du dihydrogène aux dates $t_0 = 0$ et $t_1 = 35 \text{ min}$.
 En déduire le sens de l'évolution de la vitesse de formation du dihydrogène au cours du temps. Justifier l'évolution de la vitesse.

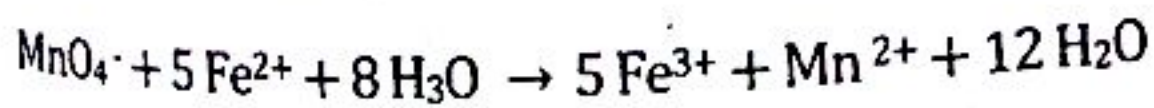
3 Montrer que la valeur de la vitesse de formation du dihydrogène à la date $t_1 = 35 \text{ min}$ atteste que la réaction n'est pas terminée à cet instant.

4 Préciser le réactif limitant. Peut-on déterminer le temps de demi-réaction à partir de la courbe? Justifier la réponse.

Exercice 9

L'étiquette d'une boîte de médicament utilisé pour traiter l'anémie par carence de fer, indique qu'un comprimé contient 160 mg d'élément fer sous forme d'ions fer (II). Pour vérifier cette indication, on dissout un comprimé de ce médicament dans de l'eau et on y ajoute, en excès, une solution de permanganate de potassium et un peu d'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi une solution S de volume $V = 200 \text{ mL}$. Avec cette solution on remplit une série de tubes qu'on scelle et qu'on maintient à une température constante égale à 37°C .

Dans chaque tube il se produit une réaction d'équation-bilan :



A des dates données, on dose les ions manganèse formés dans ces tubes. On obtient alors le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	6	8	10
$[Mn^{2+}] (10^{-3} mol.L^{-1})$	0,00	0,99	1,53	1,98	2,25	2,46
t(min)	12	14	16	18	20	22
$[Mn^{2+}] (10^{-3} mol.L^{-1})$	2,61	2,67	2,76	2,82	2,82	2,82

1 Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré ajouté au contenu de chaque tube.

2 Tracer la courbe représentant les variations de la concentration des ions manganèse au cours du temps

Echelle : 1 cm $\rightarrow$ 2 min et 1 cm $\rightarrow$ $0,3 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$

3 Déterminer, graphiquement, les valeurs de la vitesse instantanée de formation des ions manganèse aux dates $t_1 = 9$ min et $t_2 = 19$ min.

4 Etablir la relation entre les vitesses instantanées de formation des ions manganèse et de disparition des ions fer (II). En déduire les vitesses de disparition des ions fer (II) aux dates $t_1 = 9$ min et $t_2 = 19$ min.

5 Calculer la concentration initiale des ions fer (II) dans la solution S. En déduire la masse de fer dans un comprimé du médicament considéré.

A votre avis l'indication de l'étiquette de la boîte du médicament est-elle correcte?

On donne : masse molaire atomique : $M(Fe) = 56 g.mol^{-1}$

Exercice 10

Données : masses molaires atomiques en g/mol: $M_C = 12$; $M_H = 1$; $M_N = 14$.

1) Le glycérol a pour formule semi développée $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$. Il réagit avec l'acide «arachidique» $C_{19}H_{39} - CO_2H$ pour donner un triglycéride présent dans l'huile d'arachide. Ecrire l'équation bilan de la réaction et préciser ses caractéristiques.

2) Le triglycéride présent dans l'huile d'arachide peut réagir avec la soude en présence d'éthanol.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction sachant qu'il se forme du

et un autre produit dont on écrira la formule semi développée.
 b) Quel est le nom usuel de ce type de réaction ? Quelles en sont les caractéristiques ? Quel est le rôle de l'éthanol ?
 On étudie la cinétique de la réaction. A une date $t = 0$, on réalise une solution aqueuse contenant les deux réactifs de même concentration $0,60 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le mélange est maintenu à une température de 35°C .
 Des prises d'essai, de volume $v = 10 \text{ mL}$ chacune, sont effectuées à différentes dates t . Un indicateur coloré approprié permet de doser les ions OH^- restants par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit x le volume de solution acide utilisée pour réaliser ce dosage à un instant de date t . On obtient le tableau suivant :

$t(\text{min})$	4	9	15	24	37	53	83
$x(\text{mL})$	52,9	46,3	40,4	33,5	27,5	22,2	16,3
$n_{\text{glycérol}}(\text{mol})$							

- a) Chaque prélèvement a été dilué dans de l'eau glacée avant dosage. Expliquer l'intérêt d'une telle dilution.
 b) Montrer que la quantité de matière de glycérol formé a pour expression : $n_{\text{glycérol}} = \frac{1}{3} (C_1 V - C_2 x)$.
 c) Compléter le tableau et tracer la courbe représentant les variations du nombre de mole de glycérol formé en fonction du temps ;
 Echelle : $1 \text{ cm} \rightarrow 10 \text{ min}$ et $1 \text{ cm} \rightarrow 10^{-5} \text{ mol}$.
 d) Définir et calculer la vitesse de formation du glycérol aux dates $t_1 = 10 \text{ min}$ et $t_2 = 30 \text{ min}$.
 e) Justifier l'évolution constatée pour les vitesses ainsi déterminées.

Exercice 11

On se propose d'étudier la cinétique de la transformation lente de décomposition de l'eau oxygénée par les ions iodure en présence d'acide sulfurique, transformation considérée comme totale. L'équation de la réaction qui modélise la transformation d'oxydoréduction s'écrit : $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)} + 2\text{I}^-_{(aq)} + 2\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{I}_{2(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$

La solution de diiode formée étant colorée, la transformation est suivie par spectrophotométrie, méthode qui consiste à mesurer l'absorbance A de la solution, grandeur proportionnelle à la concentration en diiode.

1) Etude théorique de la réaction

- Donner la définition d'un oxydant, et celle d'un réducteur.
- Identifier, dans l'équation de la réaction étudiée, les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu et écrire leurs demi-équations correspondantes.

2) Suivi de la réaction

À la date $t = 0$ s, on mélange 20,0 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée avec de l'acide sulfurique en excès, 5,0 mL d'eau et 2,0 mL d'eau oxygénée à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

On remplit une cuve spectrophotométrie, et on relève les valeurs de l'absorbance au cours du temps. On détermine alors, grâce à la loi de Beer-Lambert, la concentration $[I_2]$ du diiode formé :

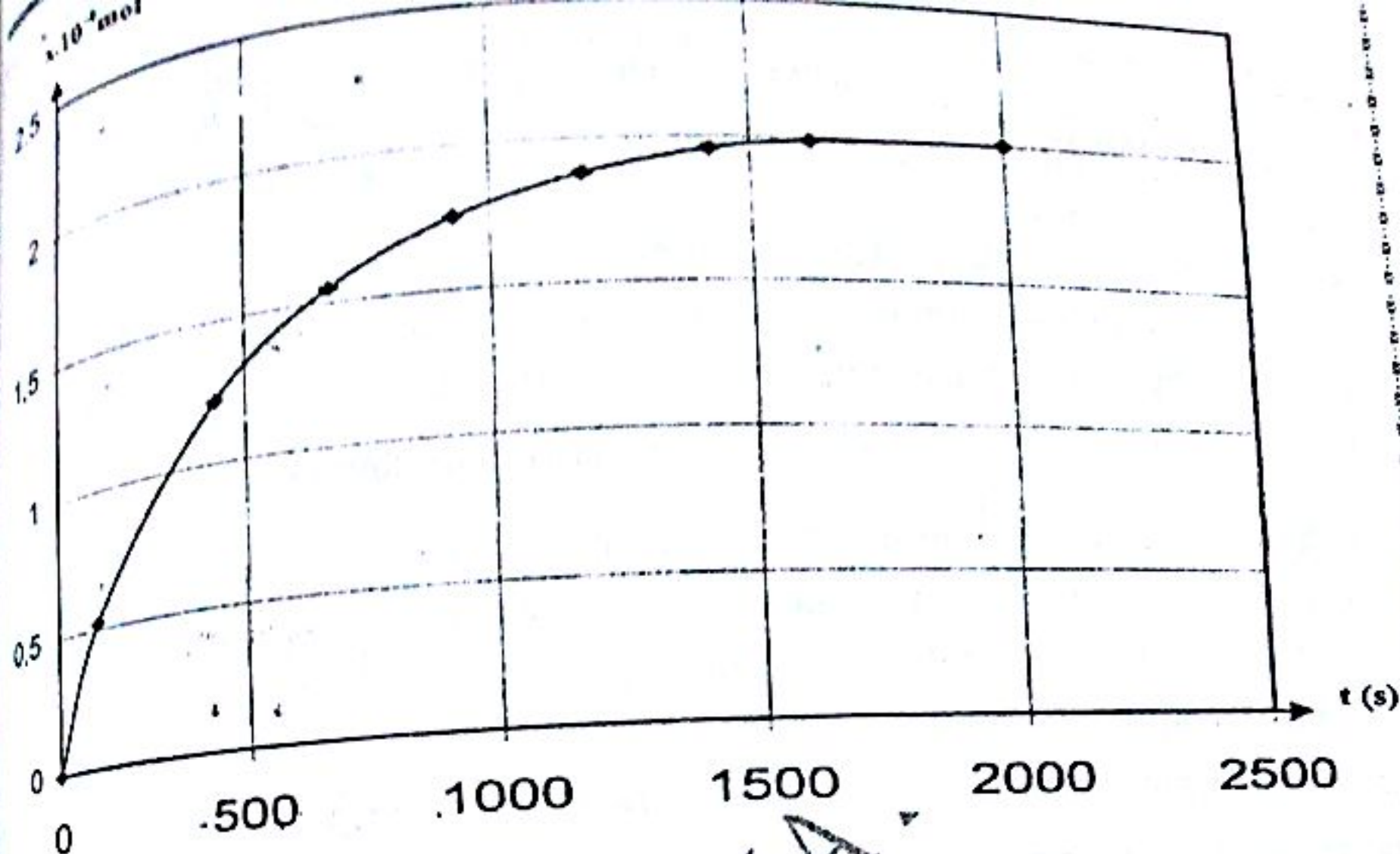
t (s)	0	126	434	682	930	1178	1420	∞
$[I_2] \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84	6,26	6,53	

- Le mélange initial est-il stœchiométrique ? Justifier la réponse.
- Déterminer la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la transformation est terminée.

3) Exploitation des résultats

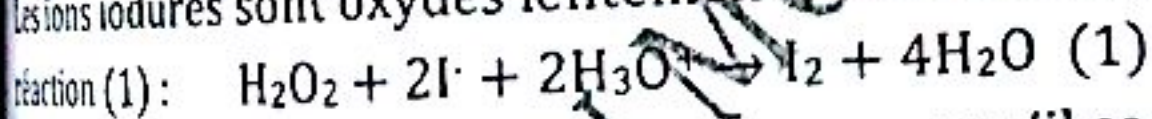
La courbe suivante représente les variations la quantité de matière x de diiode formé en fonction du temps.

- Donner la composition du mélange réactionnel pour $t = 300$ s.
- Comment varie la vitesse volumique de réaction ? Justifier. Quel facteur cinétique peut être responsable de cette variation ?
- Donner la définition du temps de demi-réaction, puis le déterminer.



Exercice 12

Les ions iodures sont oxydés lentement par l'eau oxygénée, en milieu acide, selon la



On peut déterminer le temps nécessaire pour qu'il se forme n moles de diiode I₂ en ajoutant à l'avance des quantités fixées de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ qui réagit avec l'iode selon la réaction (2): $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (2), réaction très rapide qui régénère les ions iodure.

1) On prépare alors une solution contenant :

- 10ml de solution d'iodure de potassium à 1mol.L⁻¹,
- assez d'eau pour considérer le volume comme constant,
- une solution acide qui maintient le pH constant,
- 2ml de thiosulfate de sodium à 1mol.L⁻¹.

A l'instant t = 0, on ajoute 1ml d'eau oxygénée à 9,88mol.L⁻¹; l'instant t₁ = 86 s apparaît la coloration de l'iode, on ajoute alors 2ml de thiosulfate qui fait disparaître la coloration due à l'iode; celle-ci réapparaît à la date t₂ = 183s. On ajoute 2ml 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(I ₂) (10 ⁻³ mol)	1	2	3	4	5	6	7	8	9

a) Expliquer pourquoi cette méthode permet d'obtenir simplement n. Tracer, sur papier millimétré, le graphe représentant les variations de n en fonction du temps. Choisir une échelle convenable.

b) Déterminer $V = \frac{dn}{dt}$, la vitesse de formation du diiode dans la réaction

(1) à la date $t = 200s$. Comment varie la vitesse v 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 diiode formé au bout d'un temps infini ? Quelle sera alors la vitesse de réaction ?

2) Pour étudier l'influence de la concentration, en ion hydronium $[H_3O^+]$ sur la vitesse de réaction (1), on recommence l'expérience précédente dans les milieux ayant des pH différents et on note le temps t_1 nécessaire à la formation de $n_1 = 10^{-3}$ mol de I₂. On obtient :

ph	$[H_3O^+]$ en mol.L ⁻¹	t_1 en s
1	10^{-1}	197
1,5	$3,16 \cdot 10^{-2}$	624
2	10^{-2}	1970

Comment varie la vitesse de formation du diiode avec la molarité en ion H_3O^+ ? Citer un autre facteur qui permettrait de faire varier la vitesse de réaction.

Exercice 13

Santé militaire 2011

DECONTAMINATION DES LENTILLES DE CONTACT

Les lentilles de contact souples doivent être retirées quotidiennement. Leur entretien se fait en deux étapes : une décontamination par une solution de peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée de formule brute H₂O₂) pour éliminer les germes pathogènes, suivie de la décomposition du peroxyde d'hydrogène pour que la lentille puisse être remise, sans danger, au contact de l'œil. On se propose d'étudier, en présence d'un catalyseur, la cinétique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène contenu dans une solution S utilisée pour la décontamination des lentilles de contact et d'identifier le mode

...érateur conduisant à la décontamination la plus rapide.
 ... cette solution commerciale, on prépare 200 mL d'une solution S plus diluée de
 ... concentration C_s .
 ... on prélève de la solution S deux échantillons : l'un sera appelé S_1 et l'autre S_2 . Les
 ... volumes des deux échantillons sont égaux à $V_s = 50$ mL. Dans chaque échantillon, le
 ... peroxyde d'hydrogène se décompose en eau et en dioxygène. L'étude est menée à la
 ... température ambiante de 25°C .
 ... On utilise parallèlement deux catalyseurs : le platine solide, déposé sous forme de
 ... poudre sur un support de plastique et la catalase qui est une enzyme soluble en
 ... solution aqueuse. A l'instant $t = 0$, on introduit le platine dans l'échantillon de
 ... solution S_1 et la catalase dans l'échantillon de solution S_2 . On détermine à divers
 ... instants le volume de dioxygène dégagé et on en déduit la concentration en
 ... peroxyde d'hydrogène restant, ceci pour chaque échantillon. On trace la courbe
 ... donnant la concentration en peroxyde d'hydrogène restant en fonction du temps,
 ... $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ voir figure ci-dessous.

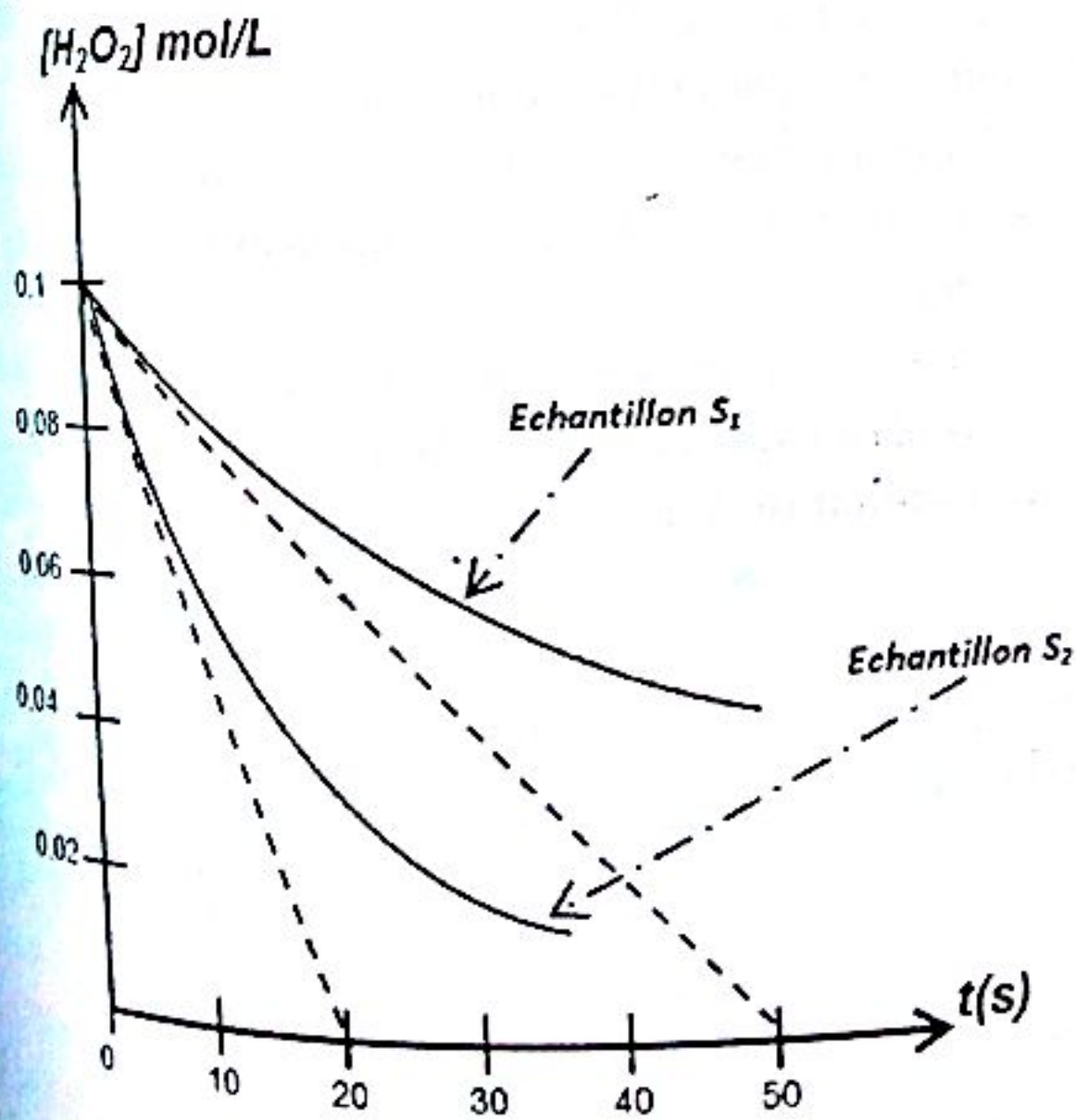


Figure Courbe représentant $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$

Données de l'étiquette de la solution commerciale de décontamination S_0 :

✓ densité 1,2 ;

✓ masse molaire 34 g.mol^{-1} ;

✓ pourcentage massique 2,6.

Rappel : constante du gaz parfait $R=8,31 \text{ S.I}$

1) Décrire en quelques lignes le mode opératoire à suivre pour préparer, à partir de S_0 , 200 mL de solution S de concentration en peroxyde d'hydrogène

$C_s = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

On prendra $C_0 = 0,918 \text{ mol.L}^{-1}$ pour la concentration de la solution S_0 .

2) L'une des catalyses est qualifiée d'hétérogène. De quelle catalyse s'agit-il ? dites pourquoi ?

3) Vérifier que la concentration molaire volumique en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 de la solution commerciale S_0 vaut $C_0 = 0,918 \text{ mol.L}^{-1}$.

4) Etablir la relation qui permet de calculer la concentration en peroxyde d'hydrogène restant à la date t en fonction du volume de dioxygène dégagé à cette date.

5) Définir la vitesse volumique instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène à la date t. Comment la détermine-t-on expérimentalement ?

6) A quelle date la vitesse volumique instantanée de disparition du peroxyde d'hydrogène est-elle maximale ? Pour chacun des échantillons S_1 et S_2 , déterminer graphiquement sa valeur.

7) Quel facteur cinétique détermine l'évolution de la vitesse au cours du temps ?

8) Déterminer le temps de demi-réaction dans les deux cas. Quel est le mode opératoire conduisant à la décontamination la plus rapide ?

Exercice 14

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre un ester (RCOOR') et l'hydroxyde de sodium (NaOH) en solution. Pour cela on ajoute à un volume V de solution de soude de concentration $C = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, un égal volume V de solution d'ester de même concentration.

Ce mélange réactionnel est maintenu à une température constante θ . On détermine expérimentalement le pH du mélange en fonction du temps t.

1) Donner le nom de la réaction entre l'ester et l'hydroxyde de sodium ; préciser ses caractéristiques.

2) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

3) Montrer que la concentration des ions carboxylate est donnée par

l'expression : $[\text{RCOO}^-] = \frac{C}{2} (1 - e^{-kt})$

La mesure du pH a permis de calculer la concentration des ions carboxylate à
des dates t . Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

t (min)	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
$[\text{RCOO}^-] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0	1,9	2,6	3,3	3,8	4,2	4,6	4,9	5,2	5,4	5,6

Tracer le graphe $[\text{RCOO}^-] = f(t)$;

échelle : 1 cm pour 2 min et 2 cm pour $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer la vitesse volumique instantanée de formation de RCOO^- à la date $t =$

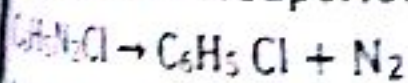
à la date $t = 10 \text{ min}$. Justifier l'évolution de cette vitesse.

On reprend la même étude dans les mêmes conditions mais à une température θ'

Justifier l'allure du graphe $[\text{RCOO}^-] = f(t)$ dans le même repère qu'en 2.4) Justifier
l'allure.

Exercice 15

Le chlorure de benzène diazonium, en solution aqueuse, se décompose dès que la
température est supérieure à 10°C selon l'équation-bilan :



Le diazote formé, très peu soluble dans l'eau, se dégage. La mesure du volume x de
diazote dégagé à température et sous pression constantes permet de suivre le
déroulement de la réaction. On utilise un volume $V = 35 \text{ mL}$ d'une solution de
chlorure de benzène diazonium à $11,25 \text{ g/L}$, à la température de 17°C et sous la
pression $P = 1 \text{ atm}$.

1) Vérifier que la concentration initiale du chlorure de benzène diazonium vaut

$$C_0 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

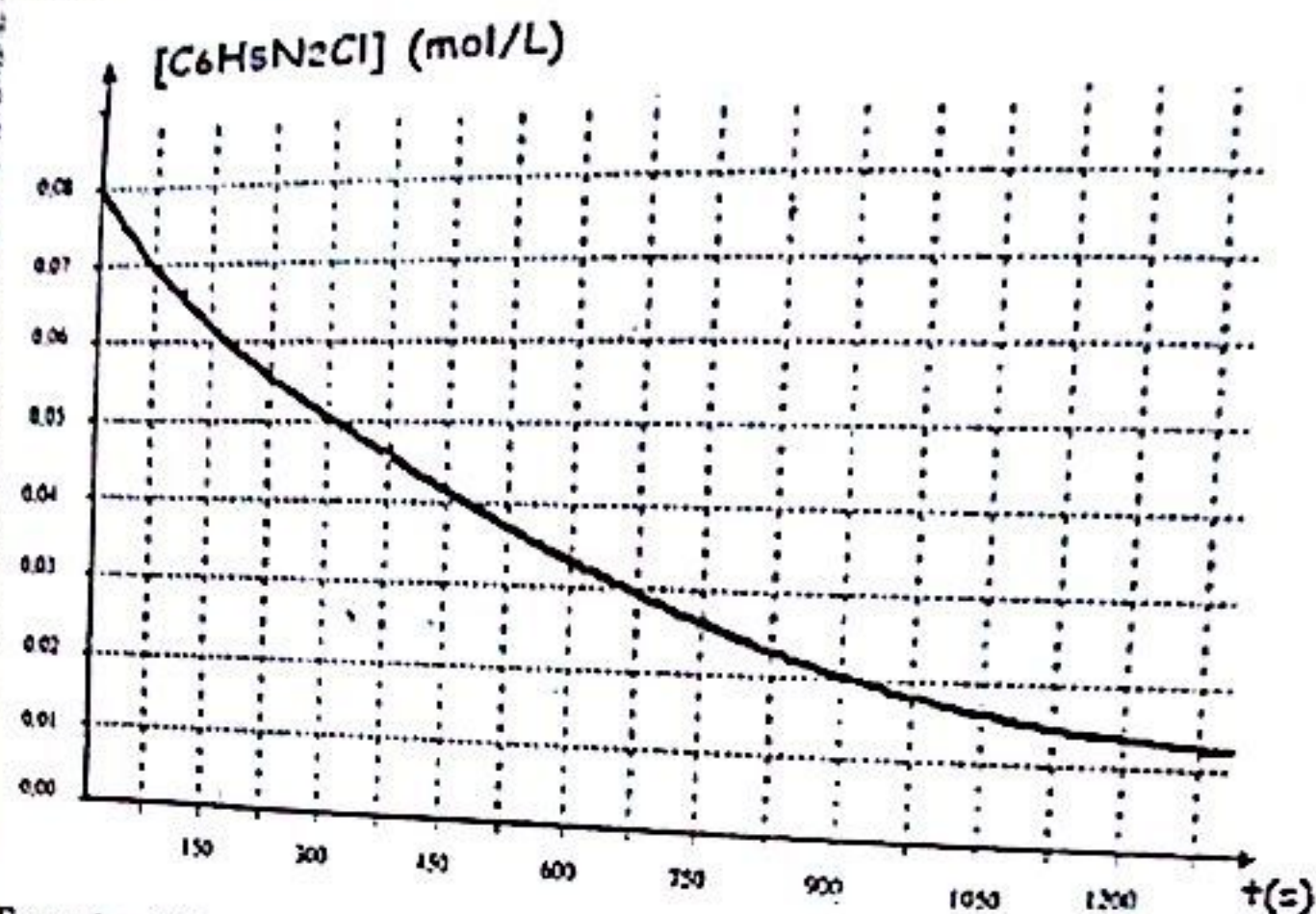
2) Montrer que la concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]$ de la solution de chlorure de benzène
diazonium restant à chaque instant est donnée en fonction de C_0 et x par la
relation : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}] = C_0 (1 - 15x)$ avec x en litres.

3) Le graphe de la concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]$ en fonction du temps est donné ci-
dessous :

3.a) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction τ .

3.b) Calculer le volume x de diazote dégagé à la date τ .

- 3.c) Définir la vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzene diazonium puis la déterminer à $t_1 = \tau$ et à $t_2 = 0,25$ h.
- 3.d) Quel facteur cinétique explique la variation de vitesse entre t_1 et t_2 ?
- 3.e) Déterminer le volume de diazote formé au bout d'un temps infini.



Exercice 16

Données : $E^0(H_2O_2/H_2O) = 1,77V$; $E^0(O_2/H_2O_2) = 0,68V$

t (heure)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	10,0
V(O ₂) (mL)	50,2	90,6	117,2	147,4	167,2	183,2	206	220	228	232	236	283
[H ₂ O ₂] (mol/L)												

On étudie la cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée, H_2O_2 , solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène en milieu acide à température constante et en présence d'un catalyseur adéquat. Pour cela on enferme dans un ballon

$V_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée de volume constant et de concentration initiale $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On relève à différentes dates le volume de dioxygène gazeux dégagé, le volume molaire dans les conditions expérimentales est $V_0 = 24 \text{ L.mol}^{-1}$, on obtient alors le tableau de valeurs suivant :

- 1) Ecrire les demi-équations redox des deux couples mis en jeu ; en déduire l'équation bilan de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.
- 2) Montrer que la concentration résiduelle en eau oxygénée à chaque instant s'écrit : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 - \frac{x}{240}$ avec $x = V(\text{O}_2)$ en mL
 - a) Compléter le tableau puis représenter la courbe donnant les variations de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps. Choisir une échelle convenable.
 - b) Définir la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée et la calculer à $t_1 = 1 \text{ h}$ puis à $t_2 = 5 \text{ h}$. En déduire la vitesse de formation du dioxygène aux mêmes instants.
 - c) Comment varie la vitesse de disparition de l'eau oxygénée en fonction du temps ? Expliquer.
 - d) Déterminer le temps de demi réaction.
 - e) A partir du graphe, déterminer la concentration résiduelle en eau oxygénée à $t_3 = 1 \text{ h}$ puis à $t_4 = 6,5 \text{ h}$. Retrouver alors l'interprétation de l'évolution de la vitesse.

Exercice 17

L'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxyde l'ion iodure I^- suivant la réaction :

$$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$$

On dispose de deux solutions :

- Une solution d'iodure de potassium de concentration connue.
- Une solution de peroxodisulfate de potassium de concentration connue.

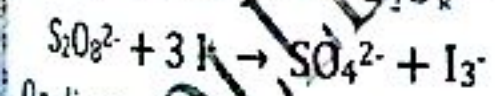
On désire étudier la vitesse de formation de l'ion triiodure I_3^- . Pour cela, on mélange à la date $t = 0$, les deux solutions, puis à différentes dates on effectue un prélèvement de volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ du mélange réactionnel. Chaque prélèvement est aussitôt versé dans de l'eau glacée. Pour déterminer la quantité d'ions triiodure formés, on dose le prélèvement par une solution de thiosulfate de sodium

$V_0 = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée de volume constant et de concentration initiale $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
On relève à différentes dates le volume de dioxygène gazeux dégagé, le volume molaire dans les conditions expérimentales est $V_0 = 24 \text{ L.mol}^{-1}$, on obtient alors le tableau de valeurs suivant :

- 1) Ecrire les demi-équations redox des deux couples mis en jeu ; en déduire l'équation bilan de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.
- 2) Montrer que la concentration résiduelle en eau oxygénée à chaque instant s'écrit : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 - \frac{x}{240}$ avec $x = V(\text{O}_2)$ en mL
- 3) a) Compléter le tableau puis représenter la courbe donnant les variations de la concentration de H_2O_2 en fonction du temps. Choisir une échelle convenable.
b) Définir la vitesse instantanée de disparition de l'eau oxygénée et la calculer à $t_1 = 0 \text{ h}$ puis à $t_2 = 5 \text{ h}$. En déduire la vitesse de formation du dioxygène aux mêmes instants.
c) Comment varie la vitesse de disparition de l'eau oxygénée en fonction du temps ? Expliquer.
d) Déterminer le temps de demi réaction.
e) A partir du graphe, déterminer la concentration résiduelle en eau oxygénée à $t_3 = 1 \text{ h}$ puis à $t_4 = 6,5 \text{ h}$. Retrouver alors l'interprétation de l'évolution de la vitesse.

Exercice 17

L'ion peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxyde l'ion iodure I^- suivant la réaction :

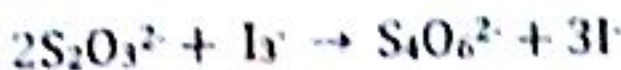


On dispose de deux solutions :

- Une solution d'iodure de potassium de concentration connue.
- Une solution de peroxodisulfate de potassium de concentration connue.

On désire étudier la vitesse de formation de l'ion triiodure I_3^- . Pour cela, on mélange à la date $t = 0$, les deux solutions, puis à différentes dates on effectue un prélèvement de volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ du mélange réactionnel. Chaque prélèvement est aussitôt versé dans de l'eau glacée. Pour déterminer la quantité d'ions triiodure formés, on dose le prélèvement par une solution de thiosulfate de sodium

de concentration $C = 10 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation bilan de la réaction de dosage est :



On a noté pour chaque dosage le volume équivalent, V_E de solution de thiosulfate et les résultats sont consignés ci-dessous :

t(min)	0	3	8	15	25	40	60
$V_E(\text{mL})$		7	15	22.8	29	34,6	36,2
$[\text{I}_2]$							

- 1) Expliquer pourquoi il a fallu verser chaque prélèvement dans de l'eau glacée.
- 2) Après avoir montré que $[\text{I}_2] = \frac{CV_E}{2V_0}$, compléter le tableau et tracer le graphe

$[\text{I}_2] = f(t)$. Choisir une échelle judicieuse.

- 3) Définir la vitesse de formation de l'ion triiodure et la déterminer graphiquement à l'instant de date $t = 20$ minutes.

Exercice 18

Les ions peroxodisulfate sont lentement réduits par les ions iodures selon l'équation bilan suivante : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ (I).

Si on verse à l'avance une quantité de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dans le milieu réactionnel, il réagit avec le diiode formé selon l'équation bilan suivante : $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$ (II), cette réaction empêche l'apparition de la couleur brune du diiode et régénère les ions iodures instantanément. On peut déterminer alors, le temps nécessaire pour qu'il se forme n moles de diiode dans la réaction (I). On prépare pour cela une solution contenant :

- * 10mL de solution d'iodure de potassium de concentration molaire volumique 1 mol.L^{-1} .
- * Assez d'eau pour considérer le volume constant.
- * 2mL de thiosulfate de sodium de même concentration volumique que la solution d'iodure de potassium.

A l'instant de date $t = 0$, on ajoute 2mL de peroxodisulfate à 5 mol.L^{-1} ; à l'instant de date $t_1 = 52\text{s}$, apparaît la coloration brune du diiode, on ajoute alors 2mL de thiosulfate qui fait disparaître la coloration brune ; elle réapparaît à la date $t_2 = 147\text{s}$. On ajoute alors 2mL de thiosulfate etc.... Ce qui permet de dresser le tableau ci-dessous :

Temps t(s)	0	52	147	246	355	494	650	852	1082	1508
------------	---	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------

$n(10^{-3}\text{mol})$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

expliquer comment cette méthode permet d'obtenir n et tracer le graphe
 représentant les variations de n en fonction de t .

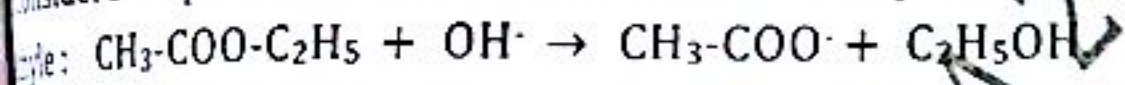
Échelle: 1cm pour 200s et 1cm pour 10^{-3}mol

Déterminer la vitesse de formation V du diiode au cours de la réaction (I), aux
 $t = 200\text{s}$ et $t = 1000\text{s}$. Comment varie la vitesse? Quel est le facteur cinétique
 qui fait varier la vitesse V ?

Quelle sera la quantité de diiode formé par la réaction (I) au bout d'un temps
 donné?

Exercice 19

Considère l'équation bilan de la réaction de saponification de l'éthanoate



À l'instant de date $t = 0$, le mélange réactionnel contient $5 \cdot 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ de chacun des

réactifs. Il est maintenu à 30°C , et des prises d'essai de $V = 10\text{mL}$ sont

effectuées de temps en temps et les ions OH^- restants, de concentration molaire

équivalente C_B sont dosés et neutralisés quantitativement par un volume x (en mL)

d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique

10^{-2}mol.L^{-1} .

Montrer que la concentration molaire volumique de l'éthanol peut s'exprimer

par la relation: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 10^{-3}(50 - x)$. Concentration en mol.L^{-1} et x en mL.

Compléter le tableau ci-dessous et tracer la courbe $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ en fonction du

temps: 1cm pour 10 minutes en abscisses et 1cm pour $2 \cdot 10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ en ordonnées.

$t(\text{min})$	4	9	15	34	37	53	83	143
$x(\text{mL})$	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$								

À quel instant la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande?

Calculer le temps de demi-réaction.

Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 9 min et

reprérend la même étude à 50°C . Les valeurs du volume x mesurées pour les
 mêmes dates seront-elles plus grandes ou plus faibles qu'à 30°C ? Justifier

Exercice 20

On dissout 10^{-2} mol de 2-méthylbutanoate de méthyle dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir un litre de solution.

1) Donner la formule semi développée du 2-méthylbutanoate de méthyle. La molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse.

Donner les représentations spatiales des deux énantiomères.

2) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse du 2-méthylbutanoate de méthyle. Préciser le nom et la fonction chimique de chaque produit.

3) On prélève 100mL de la solution précédente qu'on répartit dans 10 tubes. A la date $t = 0$, tous les tubes contiennent le même volume de cette solution. A une date t , on prélève un tube qu'on met dans de la glace puis on dose l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique

$C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré. On obtient les résultats suivants :

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
V _b (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4

V_b est le volume d'hydroxyde de sodium versé à l'instant de date considéré.

a) Après avoir déterminé le nombre de mole d'ester restant à chaque instant, tracer la courbe représentative de la quantité d'ester restant au cours du temps $n_E = f(t)$. Echelle : 1cm pour 10min et 1,5cm pour 10^{-5} mol.

b) Définir le temps de demi-réaction ; puis le déterminer graphiquement.

c) Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester, puis la déterminer à la date $t = 40$ min.

Exercice 21

On donne les potentiels normaux des couples redox :

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V} \text{ et } E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$$

* volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_0 = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

* masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $\text{Cl} = 35,5$; $\text{H} = 1$; $\text{O} = 16$; $\text{Zn} = 65,4$

On étudie la cinétique de la réaction naturelle entre 2 couples. A $t = 0$, on

introduit une masse $m = 1\text{g}$ de zinc en poudre dans un ballon contenant

$V = 40\text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration

$C_a = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on

mesure son volume $V(H_2)$. A chaque instant, on désigne par x le nombre de mole d'acide disparu et par C_R sa concentration molaire résiduelle.

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

Tenant compte des données numériques de l'énoncé et de l'équation précédente, établir les relations : $x = \frac{V(H_2)}{2}$ et $C_R = 0,5 - 25x$; x en mol, $V(H_2)$ en L et C_R en mol.L⁻¹.

Compléter le tableau de mesures ci-dessous et tracer la courbe $C_R = f(t)$. Choisir une échelle convenable que l'on précisera.

t(min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
V(H ₂) ml	0	57,6	96	124,8	144	163,2	177,6	187,2	201,6
x(mol)									
C _R (mol.L ⁻¹)									

1) a) Déterminer la vitesse moyenne de disparition des ions H₃O⁺ entre les dates $t_1 = 200$ min et $t_2 = 500$ min.

b) Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de disparition des ions hydronium, $v(H_3O^+)$ à la date $t_1 = 200$ min.

2) a) Déterminer la concentration C_1 de la solution en ion Zn²⁺ à $t = 300$ min.

b) Déterminer la concentration C_2 de la solution en ion Zn²⁺ en fin de réaction et calculer la masse m de zinc restante.

3) a) Etablir une relation entre les vitesses instantanées de disparition de H₃O⁺ et de formation de Zn²⁺.

b) En déduire la vitesse instantanée de formation de Zn²⁺ à $t_1 = 200$ min.

Exercice 22

1) Lorsqu'on met en présence des ions peroxodisulfate S₂O₈²⁻ et des ions iodure I⁻, il se produit une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle du diiode apparaît. Ecrire l'équation bilan de la réaction sachant qu'elle fait intervenir les couples S₂O₈²⁻/SO₄²⁻ et I₂/I⁻.

2) Lors d'une séance de travaux pratiques, on mélange $V = 10$ mL de solution de peroxodisulfate de sodium Na₂S₂O₈ de concentration molaire $C = 10^{-1}$ mol.L⁻¹ avec $V' = 90$ mL de solution d'iodure de potassium KI de concentration $C' = 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Par une méthode convenable, on détermine à différents instants la concentration molaire [I₂] du diiode formé et on dresse le tableau suivant :

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$[I_2](10^{-3} \text{mol})$	0	1	2	2,75	3,45	4	4,5	5	5,3
	45	60	70	100	110	120	130	140	150
$[I_2](10^{-3} \text{mol})$	5,5	6,5	7	7,5	7,6	7,7	7,8	7,8	7,8

- a) Tracer la courbe représentant la fonction $[I_2] = f(t)$.
Echelle : 1cm pour 10min et 1cm pour $10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$.
- b) Définir la vitesse de formation du diiode à un instant donné et déterminer graphiquement sa valeur à $t = 55 \text{min}$.
- c) A l'aide de la courbe, dire comment varie la vitesse de formation du diiode au fur et à mesure que la réaction se déroule. Comment peut-on interpréter le sens de cette variation ?
- d) Montrer que l'un des réactifs utilisés est en excès. Quelle sera la valeur de $[I_2]$ lorsque la réaction sera terminée ? Montrer à l'aide de la courbe que cette valeur n'a pas été atteinte dans le cadre de l'expérience réalisée.
- e) On mélange maintenant $V = 10 \text{mL}$ de solution de peroxydisulfate de sodium de concentration molaire $C = 10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$ avec $V'' = 90 \text{mL}$ de solution d'iodure de potassium de concentration molaire $C'' = 1 \text{mol.L}^{-1}$. Comment se situerait par rapport à la précédente, la courbe $[I_2] = f(t)$ obtenue dans ces nouvelles conditions. Justifier la réponse et ébaucher cette courbe sur la figure 1.

Exercice 23

On étudie la cinétique de la réaction de l'eau oxygénée H_2O_2 avec les ions iodure I^- .

L'équation-bilan de cette réaction s'écrit : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$.
 A la date $t=0$ seconde, on mélange une quantité connue d'eau oxygénée avec un excès d'une solution d'iodure de potassium acidifiée. Par une méthode appropriée, on détermine la concentration en eau oxygénée, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, dans le

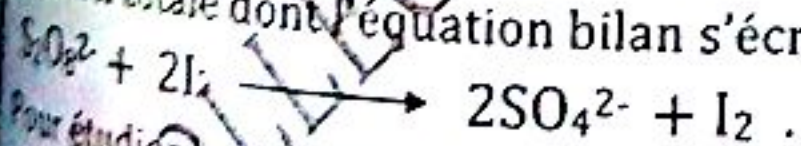
milieu réactionnel à différentes dates t , les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$t(s)$	0	48	103	170	254	366	536	900
$[H_2O_2] (10^{-3} \text{mol.L}^{-1})$	3,2	2,8	2,4	2,1	1,6	1,2	0,8	0,4

- 1) La réaction étudiée est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier la réponse et préciser, s'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, les couples oxydant-réducteur en jeu, l'espèce réduite et l'espèce oxydée.
- 2) Tracer le graphe $[H_2O_2] = f(t)$.
Echelles : 1cm pour 50s ; 5cm pour $10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$.
- 3) Définir la vitesse instantanée de transformation de l'eau oxygénée. Déterminer cette vitesse aux dates $t=0$ et $t=366s$.
- 4) Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Quel est le facteur cinétique ainsi mis en évidence ?
- 5) Les résultats précédents ont été obtenus à la température ambiante θ_1 . Expliquer comment on pourrait mettre en évidence expérimentalement l'influence de la température sur la vitesse de réaction. Ebaucher sur le même système d'axes que le graphe précédent la courbe $[H_2O_2] = g(t)$ qu'on aurait obtenue à une température $\theta_2 > \theta_1$, toutes choses restant égales par ailleurs.

Exercice 24

On considère la réaction entre les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- .
La réaction totale dont l'équation bilan s'écrit :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on mélange à la date $t = 0$, un volume $V_1 = 500 \text{ mL}$ de solution peroxodisulfate de potassium ($2K^+$, $S_2O_8^{2-}$) de concentration molaire $C_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 500 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium (K^+ , I^-) de concentration molaire $C_2 = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution de la formation du diiode dans le temps.

- 1) Calculer les quantités de matière initiales des réactifs. Montrer que l'ion iodure est le réactif limitant (réactif en défaut).
- 2) En déduire la concentration finale en diiode.

3) La concentration molaire instantanée en diiode peut être modélisée par l'expression mathématique : $[I_2] = \alpha - \frac{\alpha}{1 + \alpha \cdot k \cdot t}$ où α et k sont des constantes que l'on se propose de déterminer et t le temps. Que dire de t à l'état final ? En déduire la valeur de la constante α ainsi que son unité.

4) Par une méthode appropriée on a pu déterminer la concentration molaire en diiode à différentes dates t . Les résultats sont consignés ci-dessous.

t (min)	0	2	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60
$[I_2]$ ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,0	0,8	1,5	2,7	3,3	4,0	4,3	4,7	5,0	5,2	5,3	5,4	5,5

- Définir la vitesse volumique instantanée de formation du diiode.
- Etablir l'expression de cette vitesse en fonction des constantes α , k et du temps t .
- Tracer le graphe $[I_2] = f(t)$.
Echelles : 1 cm pour 5 min et 2 cm pour $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Déterminer graphiquement la vitesse volumique instantanée de formation du diiode à $t = 0$ puis à $t = 10$ min. Déterminer la valeur numérique et l'unité de k .

Exercice 25

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'acide éthane dioïque $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et les ions permanganate MnO_4^- en solution aqueuse.

Pour cela on procède comme suit :

- On verse 10 mL d'une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration molaire $C_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bécher, on y ajoute de l'acide sulfurique concentré et on complète à 200 mL avec de l'eau distillée. Soit S la solution ainsi obtenue.
- A une date prise comme instant initial $t = 0$, on introduit dans cette solution S , à l'aide d'une pipette, 1 mL d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on mesure la durée Δt_1 nécessaire à la décoloration de la solution.
- Aussitôt après la décoloration de la solution, on introduit à nouveau 1 mL de la solution de permanganate de potassium ; on mesure la durée Δt_2 nécessaire à une nouvelle décoloration de la solution et ainsi de suite. On obtient les résultats consignés dans le tableau ci-dessous :

Durée	Δt_1	Δt_2	Δt_3	Δt_4	Δt_5	Δt_6	Δt_7	...
en seconde	110	40	22	16	14	18	48	...

Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide éthane dioïque et les ions permanganate sachant que les couples oxydant/réducteur sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Évaluer la concentration molaire C_r de la solution S.

Calculer la quantité de matière d'ions permanganate MnO_4^- contenue dans un volume de 1 mL de la solution de permanganate de potassium.

Évaluer le volume maximal de la solution de permanganate de potassium qu'il faut utiliser pour oxyder entièrement l'acide oxalique présent dans la solution S ;

est alors le nombre maximal de prélèvements de la solution de permanganate à effectuer ?

À partir des mesures précédentes on a pu dresser le tableau donnant la quantité de matière d'ions manganèse $n(\text{Mn}^{2+})$ formés à chaque date t :

$n(\text{Mn}^{2+})$ en 10^{-5} mol	0	2	4	6	8	10	12	14	...
$t(s)$	0	110	150	172	188	202	220	268	...

Expliciter les calculs qui ont permis de dresser ce tableau à partir des mesures effectuées (les questions suivantes sont indépendantes de celle-ci).

Tracer la courbe $n(\text{Mn}^{2+}) = f(t)$ représentant la variation du nombre de ions Mn^{2+} formés en fonction du temps.

en abscisse 1 cm pour 20 s et en ordonnée 1 cm pour 10^{-5} mol.

À l'aide du graphique la vitesse instantanée de formation des ions Mn^{2+} à des dates t suivantes : 50 s ; 150 s ; 180 s ; 200 s ; 240 s.

Interpréter qualitativement les variations de cette vitesse.

On a dissous 191 mg de 2-méthylbutanoate de méthyle dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir 1 litre de solution.

- 1) Donner la formule semi-développée du 2-méthylbutanoate de méthyle. La molécule est-elle chirale ? Justifier la réponse. Donner les représentations spatiales des deux molécules.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'hydrolyse du 2-éthylbutanoate de méthyle. Préciser le nom et la fonction chimique de chaque produit obtenu.
- 3) On prélève 100 mL de la solution précédente qu'on répartit dans 10 tubes. A la date $t=0$, tous les tubes contiennent le même volume de cette solution. A une date t on prélève un tube qu'on met dans la glace puis on dose l'acide formé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $C_b = 10^{-2} \text{ mol/L}$ en présence d'un indicateur coloré. On obtient les résultats suivants :

min	0	10	20	30	40	50	60	90	120
$V_b \text{ ml}$	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4

V_b est le volume de base versé à l'instant de date considéré.

Après avoir déterminé le nombre de mole d'ester restant, tracer la courbe représentative de la quantité d'ester restant au cours du temps $n_B = f(t)$.

Echelle : 1 cm pour 10 min ; 1,5 cm pour 10^{-3} mol

Définir le temps de demi-réaction ; puis le déterminer graphiquement.

Définir la vitesse instantanée de disparition de l'ester, puis la déterminer à la date $t=40 \text{ min}$.

Exercice 27

Les esters sont très abondants dans la nature. Les plus simples, dans les conditions ordinaires de température et de pression, sont liquides et le plus souvent odorants. Ils constituent ce qu'on appelle couramment les esters de fruit. L'éthanoate d'éthyle, par exemple, existe dans la banane. Sa formule semi-développée s'écrit : $\text{CH}_3\text{—CO—O—C}_2\text{H}_5$

Au cours d'une séance de travaux pratiques, les élèves réalisent l'étude cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle. Pour cela, le préparateur dissout $n = 0,25 \text{ mol}$ d'éthanoate d'éthyle dans de l'eau de façon à obtenir 500 mL de solution notée S_0 .

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	120
V _b (mL)	0	2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	9,4
n _E (10 ⁻³ mol)	5								

Chaque groupe d'élèves prélève 100 mL de la solution S₀ qu'il répartit dans 10 tubes (de 10 mL chacun) maintenus à température constante dans une enceinte thermostatée, à la date t = 0.

À chaque date t, on prélève un tube que l'on met dans la glace puis on dose l'acide formé dans le tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b = 0,50 mol. L⁻¹, en présence d'un indicateur coloré. Pour obtenir le virage de cet indicateur coloré, il faut verser un volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium. Pour la durée impartie à la séance de TP, un groupe d'élèves a pu obtenir les résultats suivants :

Dans ce tableau, n_E représente la quantité de matière d'ester restant dans un tube à la date t.

1) Écrire, à l'aide de formules semi-développées, l'équation-bilan de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'eau. Nommer les produits de la réaction. Préciser les caractéristiques de celle-ci.

2) Pourquoi place-t-on le tube dans la glace avant chaque dosage ?

3) Le groupe d'élèves a reporté dans le tableau la valeur 5.10⁻³ mol pour la quantité de matière n₀ d'ester présent dans chaque tube à la date t = 0. Vérifier que cette valeur correspond bien à la quantité de matière n₀ d'ester présent dans chaque tube à la date t = 0.

4) Exprimer, en fonction de n₀, C_b et V_b, la quantité n_E d'ester restant dans un tube à la date t puis recopier et compléter le tableau.

5) Tracer la courbe représentative n_E = f(t).

Échelles : 1 → 10 min ; 2,5 cm → 10⁻³ mol.

6) Définir la vitesse de disparition de l'ester à la date t. Calculer cette vitesse à la date t = 50 min et à t = 90 min. Comment évolue cette vitesse au cours du temps.

Interpréter.

7) Proposer deux méthodes pour augmenter la vitesse de cette réaction.

Exercice 28

1) Au laboratoire on veut s'assurer du contenu de 3 flacons repérés par les lettres a, b et c. On sait que chaque flacon contient un seul alcool parmi le butan-1-ol, le méthylpropan-2-ol et le butan-2-ol. On ajoute au contenu de chaque flacon quelques gouttes d'une solution de dichromate de potassium acidifiée. Les

Lettre indicative du flacon	(a)	(b)	(c)
Résultat de l'action de l'ion dichromate en milieu acide et à froid	Solution orange	Solution verte	Solution verte

1.a) Ecrire la formule semi-développée chacun des alcools cités ci-dessus. Préciser leur classe.

Ecrire la formule semi-développée chacun des alcools cités ci-dessus. Préciser leur classe.

Peut-on déterminer la nature de l'alcool contenu dans le flacon (a) avec les résultats du test réalisé avec la solution de dichromate de potassium ? Justifier.

1.c) Afin de poursuivre l'identification du contenu des flacons, on chauffe légèrement les solutions vertes obtenues après réaction des alcools contenus dans les flacons (b) et (c). On fait arriver les vapeurs de substances organiques qui se dégagent dans une solution de réactif de Fehling à l'ébullition ; le produit organique venant du flacon (c) donne un précipité rouge brique alors que celui venant du flacon (b) ne provoque pas de réaction.

Attribuer chaque alcool au flacon qui le contient.

1.d) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion dichromate en milieu acide avec l'alcool contenu dans le flacon (b).

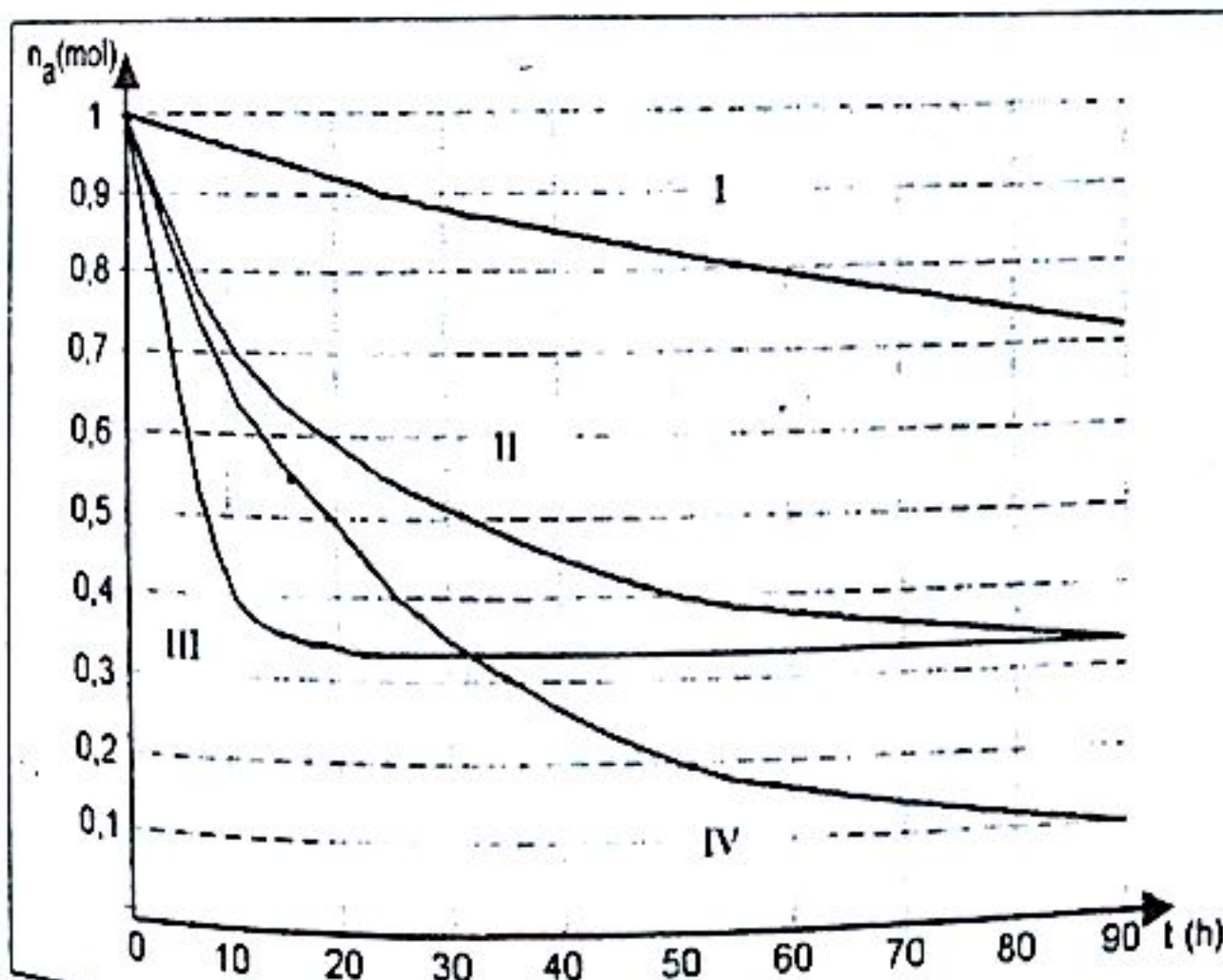
On donne :

- Ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (coloration orange en solution aqueuse),
- Ion chrome III Cr^{3+} (coloration verte en solution aqueuse).

Quantités de réactifs

Expérience I	1 mol d'acide + 1 mol d'alcool	60°C	Sans
Expérience II	1 mol d'acide + 1 mol d'alcool	100°C	Sans
Expérience III	1 mol d'acide + 1 mol d'alcool	100°C	Avec
Expérience IV	1 mol d'acide + 2 mol d'alcool	100°C	Sans

On effectue 4 expériences d'estérification d'alcool primaire par un acide.



Pour chaque expérience des mesures ont été effectuées à divers instants t , les mêmes pour toutes les expériences.

Pour chacune d'elles, on note ainsi le nombre de moles d'acide restant au cours du temps.

Ce qui a permis de tracer, à la même échelle et dans le même système d'axes les courbes ci-dessus représentatives de l'évolution du nombre de moles d'acide restant en fonction du temps.

Déterminer graphiquement l'instant t_0 auquel le nombre de moles d'acide restant des expériences III et IV est le même.

Déterminer la vitesse de disparition de l'acide à l'instant $t = 0$ pour les expériences II et III.

Montrer comment les quatre expériences ci-dessus permettent de mettre en évidence l'influence des différents facteurs dont dépend la vitesse de disparition d'un réactif.

Exercice 29

A de formule générale écrire l'équation-bilan de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool. Préciser les caractères de cette réaction.

Pour réaliser l'étude cinétique de ce type de réaction on part d'éthanol et d'acide méthanoïque de même concentration $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$. On en mélange des volumes égaux et l'on fait deux parts égales A et B ;

- à A on ajoute $0,5 \text{ mol}$ d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- à B on ajoute $0,5 \text{ mol}$ d'acide sulfurique à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

A différentes dates t on détermine la concentration de l'ester formé. Les courbes 1 et 2 représentent, en fonction du temps, les variations de la concentration de l'ester formé respectivement pour A et B.

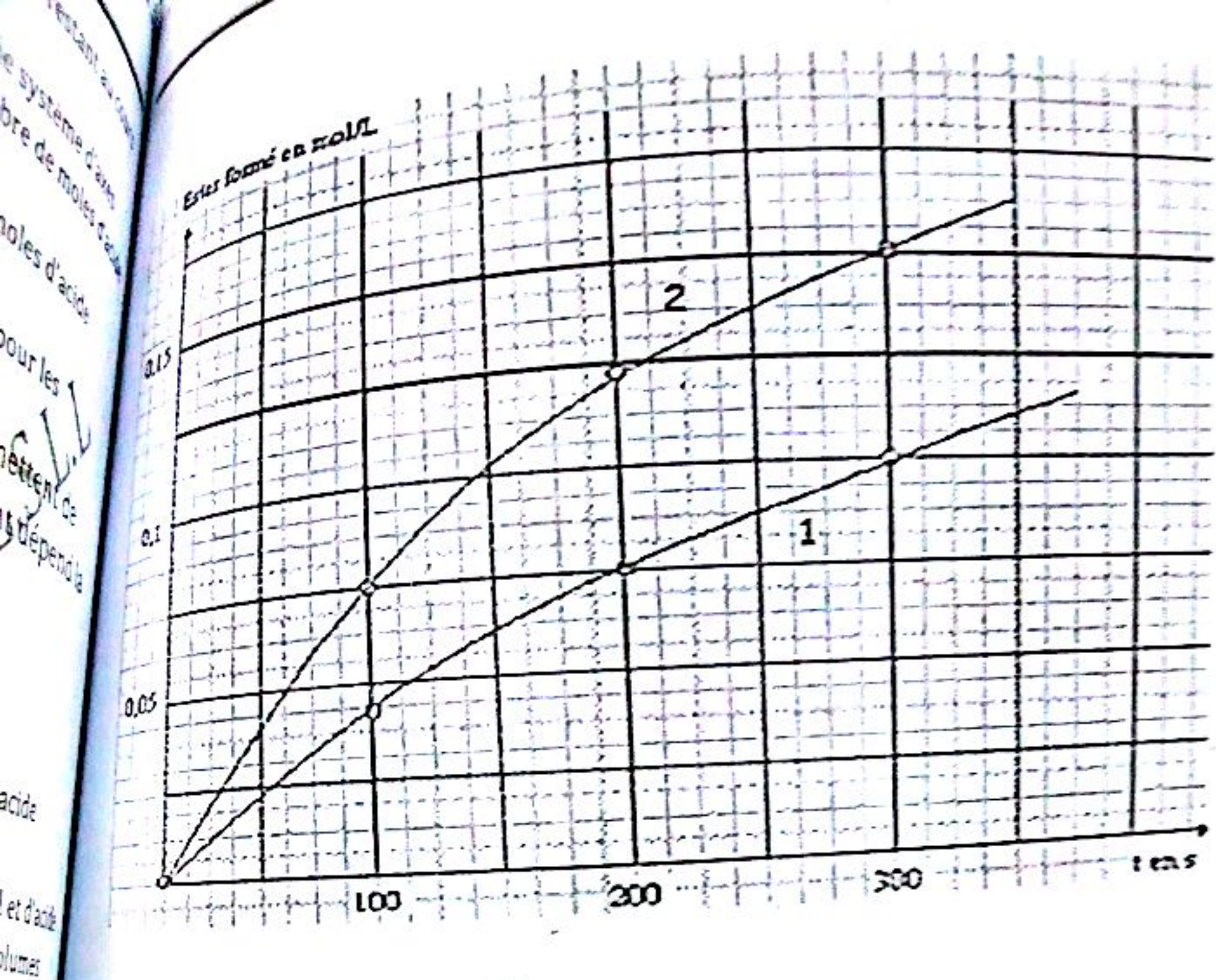
Pour chaque cas envisagé, déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester formé à la date $t = 200 \text{ s}$. On expliquera la méthode utilisée.

Comparer ces valeurs et indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique.

Déterminer les concentrations en mol.L^{-1} de l'acide méthanoïque, de l'alcool et de l'ester à la date $t = 300 \text{ s}$ pour chaque cas.

Les deux essais tendent-ils vers la même limite ? Justifier la réponse.

NB : Le volume de l'acide sulfurique ajouté est négligeable par rapport, à celui des échantillons.



Graph 1

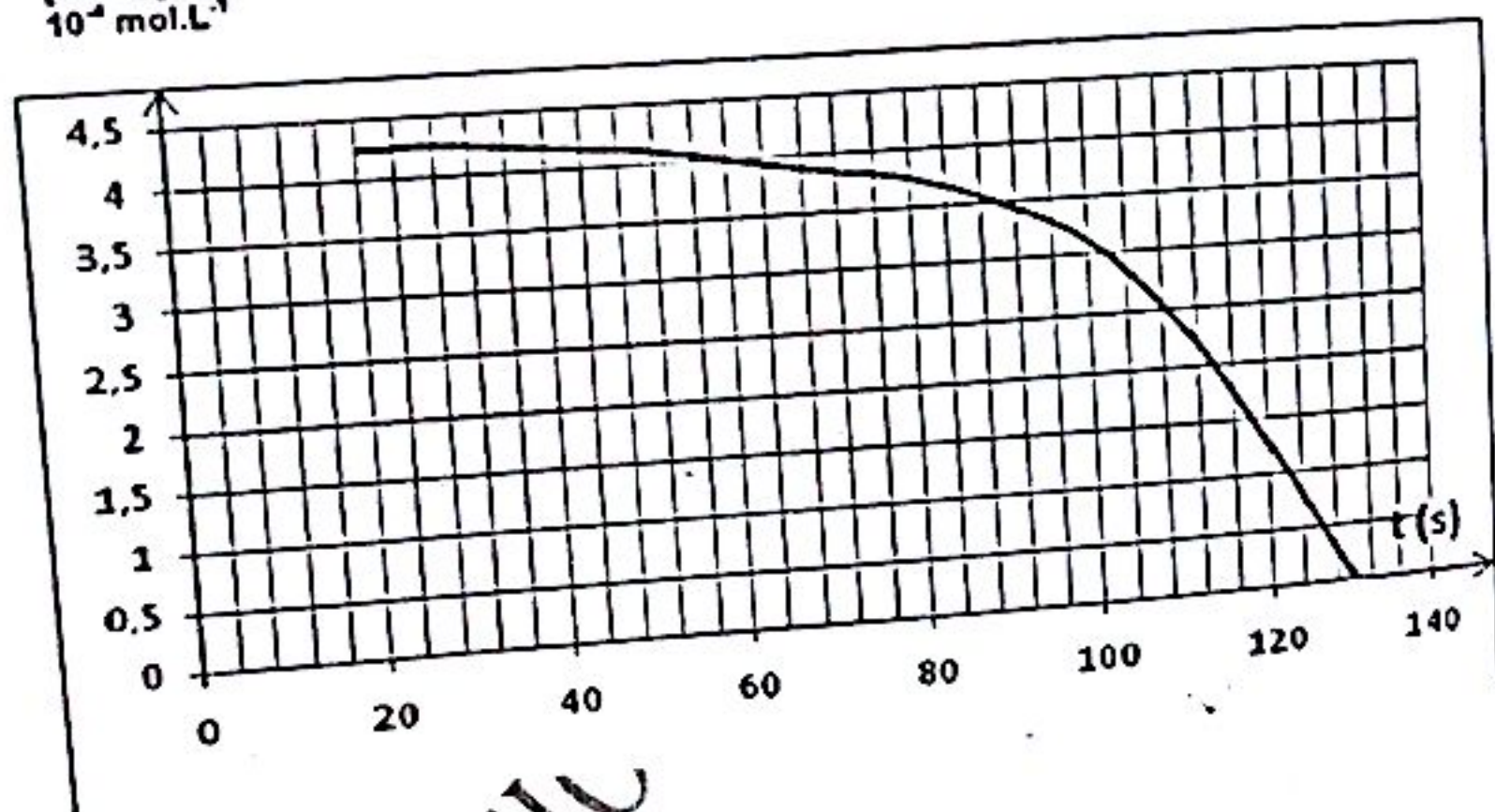
Exercice 30

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide avec l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Pour cela, on dispose d'une solution S_1 de permanganate de potassium de concentration molaire $C_1 = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée par une solution d'acide sulfurique et d'une solution S_2 d'acide oxalique de concentration molaire $C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On prélève $V_1 = 25 \text{ mL}$ de solution S_1 et on ajoute, à la date $t = 0$, un volume $V_2 = 15 \text{ mL}$ de solution S_2 . La solution S obtenue est maintenue à température constante. Par une méthode appropriée on a pu suivre la variation de la concentration des ions permanganate dans le mélange en fonction du temps. La courbe ci-après est obtenue.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion permanganate en milieu acide avec l'acide oxalique sachant que les couples oxydant/réducteurs mis en jeu sont : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3$.

- 2) Calculer la quantité d'ions permanganate présents dans la solution S à la date $t = 0$ et la valeur de la concentration $[\text{MnO}_4^-]$ de ces ions dans S à cette date.
 - 3) Calculer la quantité d'acide oxalique présent dans la solution S à la date $t=0$. En déduire le réactif limitant.
 - 4) Après avoir défini la vitesse instantanée de disparition de l'ion permanganate, déterminer graphiquement la valeur de cette vitesse aux dates $t = 0$, $t = 50$ s et $t = 120$ s. La méthode utilisée devra être justifiée.
 - 5) Comment varie cette vitesse entre les dates 0 et 200 s?
 - 6) Quels sont, en général, les facteurs qui interviennent sur l'évolution de la vitesse de disparition d'un réactif?
- En quoi cette réaction est-elle un peu particulière?

$[\text{MnO}_4^-]$ en
 $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$



Exercice 31 :

LE PARFUM DE POIRE

L'éthanoate de pentyle ou parfum de poire est plus connu sous le nom d'acétate d'amyle. Il peut être obtenu par réaction de l'acide acétique avec l'alcool amylique, alcool extrait jadis de la pomme de terre, tubercule riche en amidon.

Sa formule semi-développée est : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$

1. Étude théorique

- 1) Nommer la fonction chimique présente dans cette molécule.
 - 2) L'éthanoate de pentyle peut être obtenu à partir de deux réactifs A et B.
- 2.a) Le réactif A est l'acide carboxylique. Quelle est la fonction organique que contient le réactif B ? Écrire sa formule semi-développée.

nommer les réactifs A et B dans la nomenclature officielle ainsi que l'autre nom formé au cours de cette synthèse. Quel est le nom de cette synthèse ?

Quelle est la méthode opératoire permettant de suivre l'évolution de la quantité du réactif A au cours du temps.

À l'instant $t = 0$ s, on mélange 0,50 mol de réactif A et 0,50 mol de réactif B. À la question 2.a) on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique. Le milieu réactionnel est maintenu à une température constante de 25°C et le volume total du mélange réactionnel est $V = 83$ mL.

Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

L'acide sulfurique intervient-il dans l'équation de la réaction ?

On détermine, toutes les 5 minutes, la quantité n de matière d'éthanoate de pentyle formée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
n (mol)	0,00	0,14	0,21	0,25	0,275	0,295	0,31	0,32	0,325	0,33	0,33	0,33	0,33

Tracer un tableau descriptif de l'évolution du système avec l'état initial, un état intermédiaire et l'état du système à la date $t = 60$ min.

Tracer la courbe représentant l'évolution au cours du temps de la quantité (n) d'éthanoate de pentyle. Echelle : 1 cm pour 5 min ; 1 cm pour 0,05 mol.

Déterminer la vitesse volumique de la réaction de formation de l'éthanoate de pentyle.

Comment évolue cette vitesse de réaction au cours du temps ? Quel facteur permet d'expliquer cette évolution ?

Représenter l'état du système à partir de $t = 50$ min ?

Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer graphiquement.

Considérer maintenant le cas où la synthèse est faite sans ajout d'acide sulfurique.

Comment évolue le temps de demi-réaction par rapport à celui de la question précédente ?

Sur le graphique de la figure 1, l'allure de la courbe représentant l'évolution au cours du temps de la quantité n d'éthanoate de pentyle lorsqu'on

n'y a pas d'ajout d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel. On précisera l'état final du système.

Exercice 32 : CORROSION DES GOUTTIÈRES

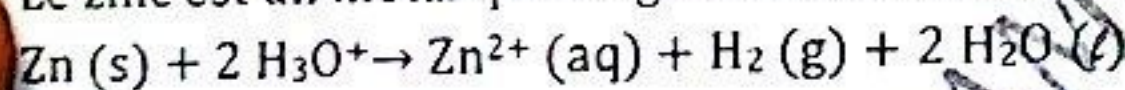
Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige ou sous forme de dépôts secs. Très souvent, les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc.

Données :

Couples acide / base: $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$;

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$

Le zinc est un métal qui réagit en milieu acide selon la réaction d'équation :



I. Suivi cinétique de la transformation :

Pour étudier cette transformation, considérée comme totale, on réalise l'expérience dont le schéma simplifié est représenté sur la suivante.

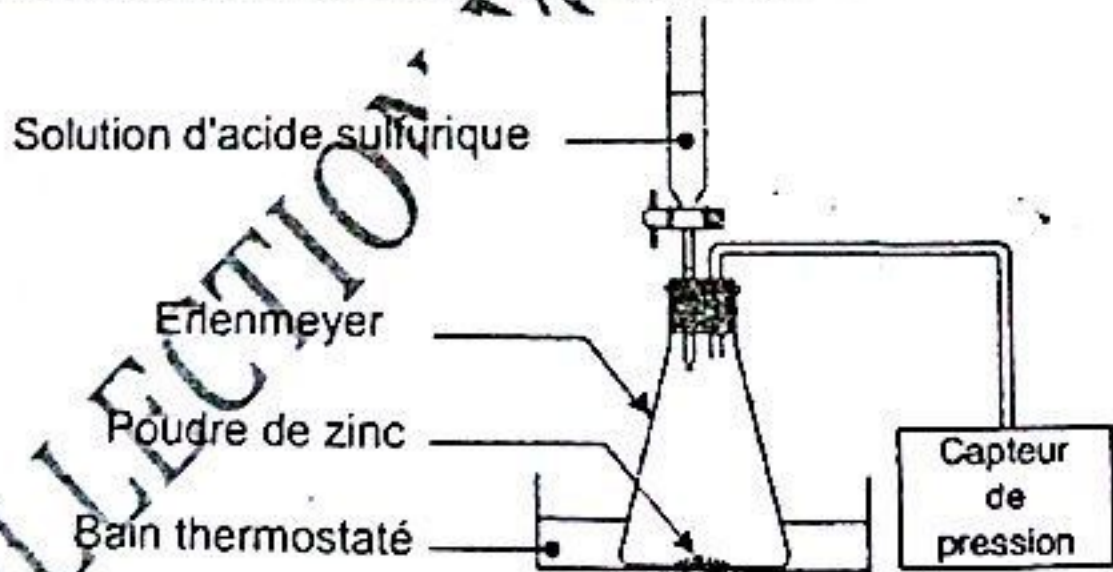


Figure 1

À l'instant de date $t = 0 \text{ s}$, on verse rapidement, sur $0,50 \text{ g}$ de poudre de zinc, $75,0 \text{ mL}$ de solution d'acide sulfurique de concentration en ions hydronium H_3O^+ égale à $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$. La pression mesurée à cet instant par le capteur est $P_i = 1020 \text{ hPa}$. La formation de dihydrogène crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent. Les valeurs de la pression, mesurée à différentes dates par le capteur de pression, sont reportées dans le tableau page suivante :

	0	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
a)	1020	1030	1060	1082	1101	1120	1138	1172	1215	1259	1296	1335
	45,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	110,0	140,0	160,0	190,0	240,0	300,0
a)	1413	1452	1513	1565	1608	1641	1697	1744	1749	1757	1757	1757

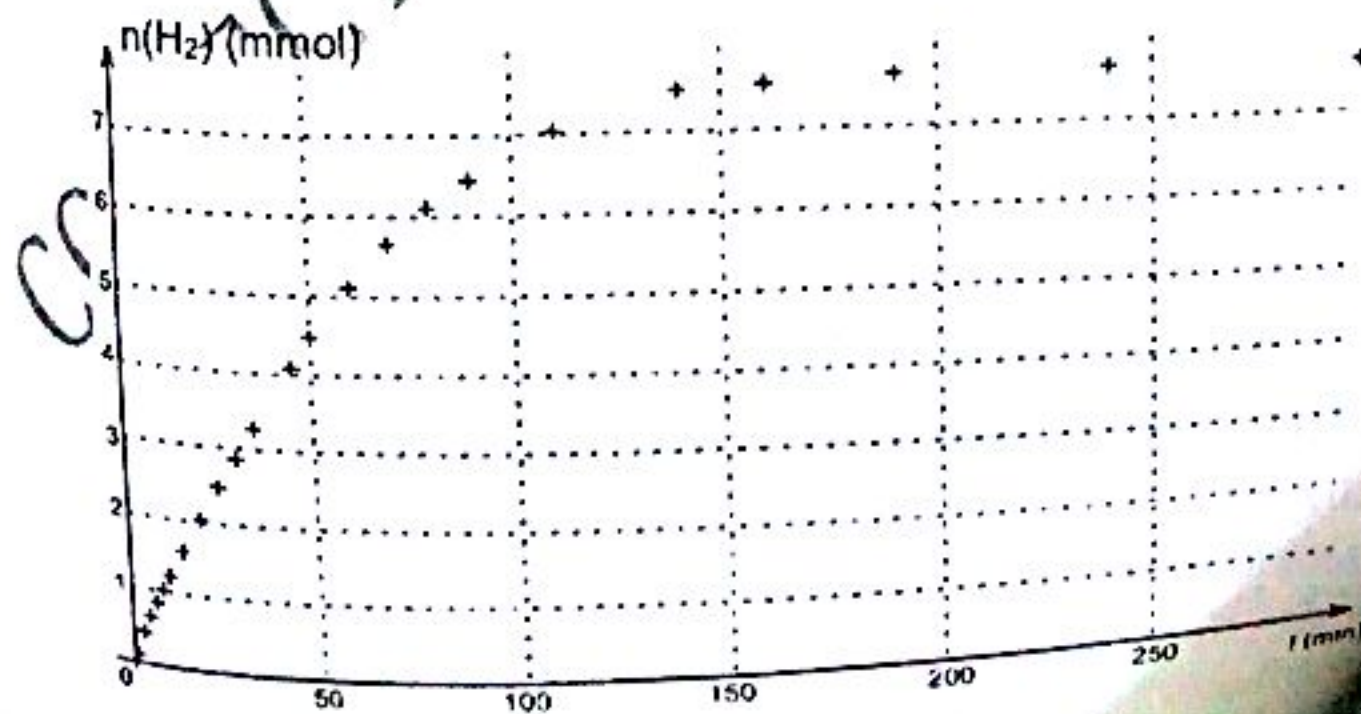
Les réactifs sont-ils mélangés dans les proportions stœchiométriques? Si non, quel est le réactif limitant?

On considère que le dihydrogène libéré par la réaction est un gaz parfait. À chaque instant la surpression $(P - P_i)$ est proportionnelle à la quantité $n(H_2)$ de dihydrogène formé et inversement proportionnelle au volume V_{gaz} de gaz contenu dans l'erlenmeyer où P_i représente la pression mesurée à la date $t = 0$ s, P la pression mesurée par le capteur. La température T du milieu est maintenue constante pendant l'expérience.

a) On note P_{max} la pression mesurée à l'état final. Écrire la relation donnant $n(H_2)_{\text{max}}$ en fonction de P_{max} , P_i , V_{gaz} , R et T . En déduire la relation donnant

$$n(H_2) = n(H_2)_{\text{max}} \left(\frac{P - P_i}{P_{\text{max}} - P_i} \right)$$

La courbe donnant l'évolution du nombre de moles de dihydrogène $n(H_2)$ en fonction du temps est représentée sur la figure suivante



- 2.b) Vérifier à l'aide de la courbe la valeur de $n(H_2)_{max}$ trouvée au 1.2.
 2.c) A quelle date la vitesse de formation du dihydrogène est-elle maximale ?
 2.d) Déterminer les vitesses volumiques de disparition des ions hydroniums (hydronium) aux dates $t_1=50$ min et $t_2=100$ min. Commenter l'évolution de cette vitesse.

II. Facteurs cinétiques

1) Influence de la concentration en ions hydronium

On reprend le montage précédent (figure 1) et on réalise les trois expériences suivantes :

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	Poudre	Poudre	poudre
Volume de la solution d'acide sulfurique versée	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions hydronium	0,50 mol.L ⁻¹	0,25 mol.L ⁻¹	0,40 mol.L ⁻¹

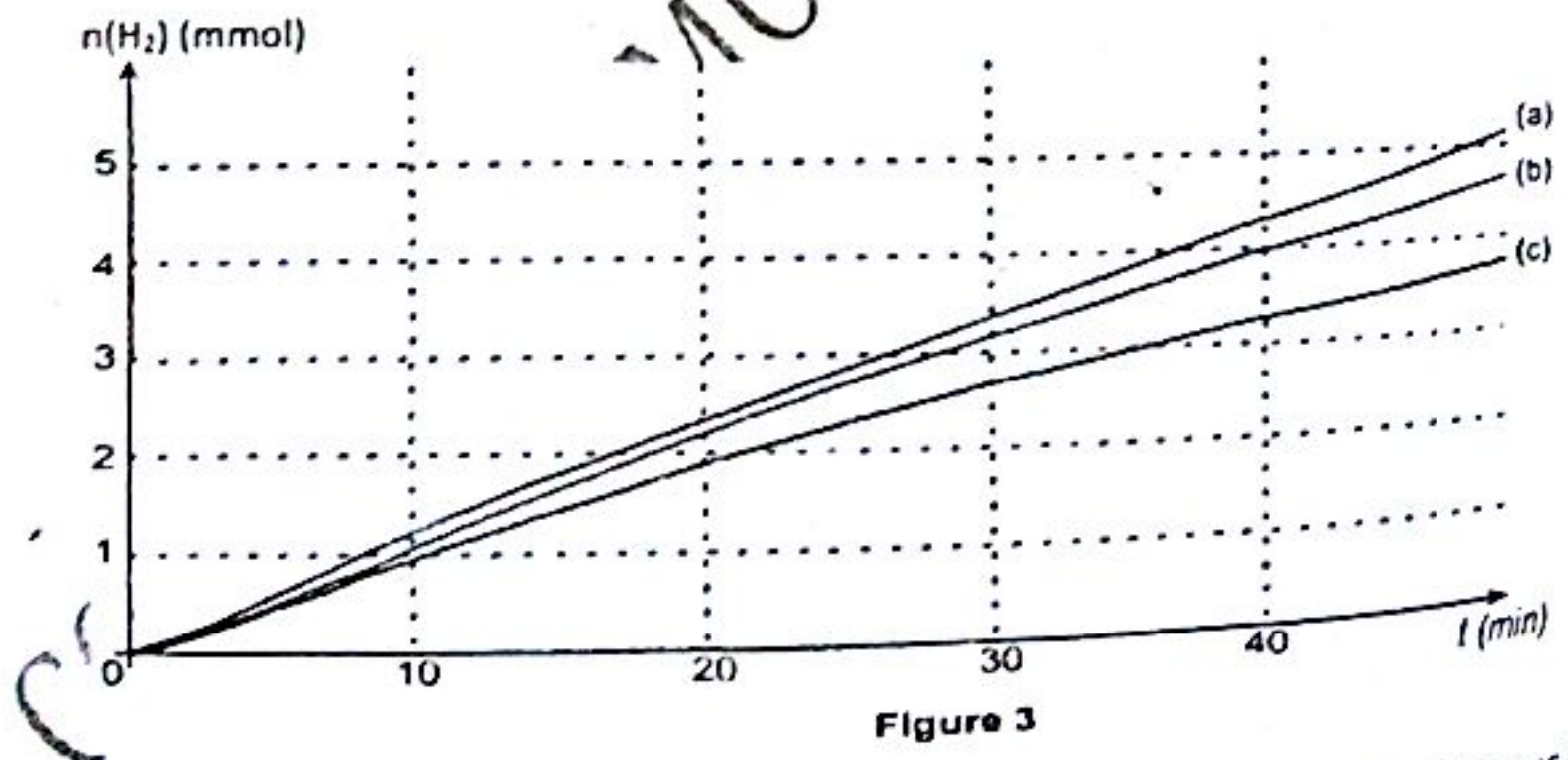


Figure 3

Pour chacune des expériences 1, 2 et 3, on a tracé sur la figure 3 ci-dessous les trois courbes (a), (b) et (c) représentant l'évolution du nombre de moles de dihydrogène $n(H_2)$ en fonction du temps lors des 50 premières minutes. Associer à chacune des courbes de la figure 3 le numéro de l'expérience 1, 2 ou 3 correspondante. Justifier.

2) Influence de la forme du zinc (division et état de surface)

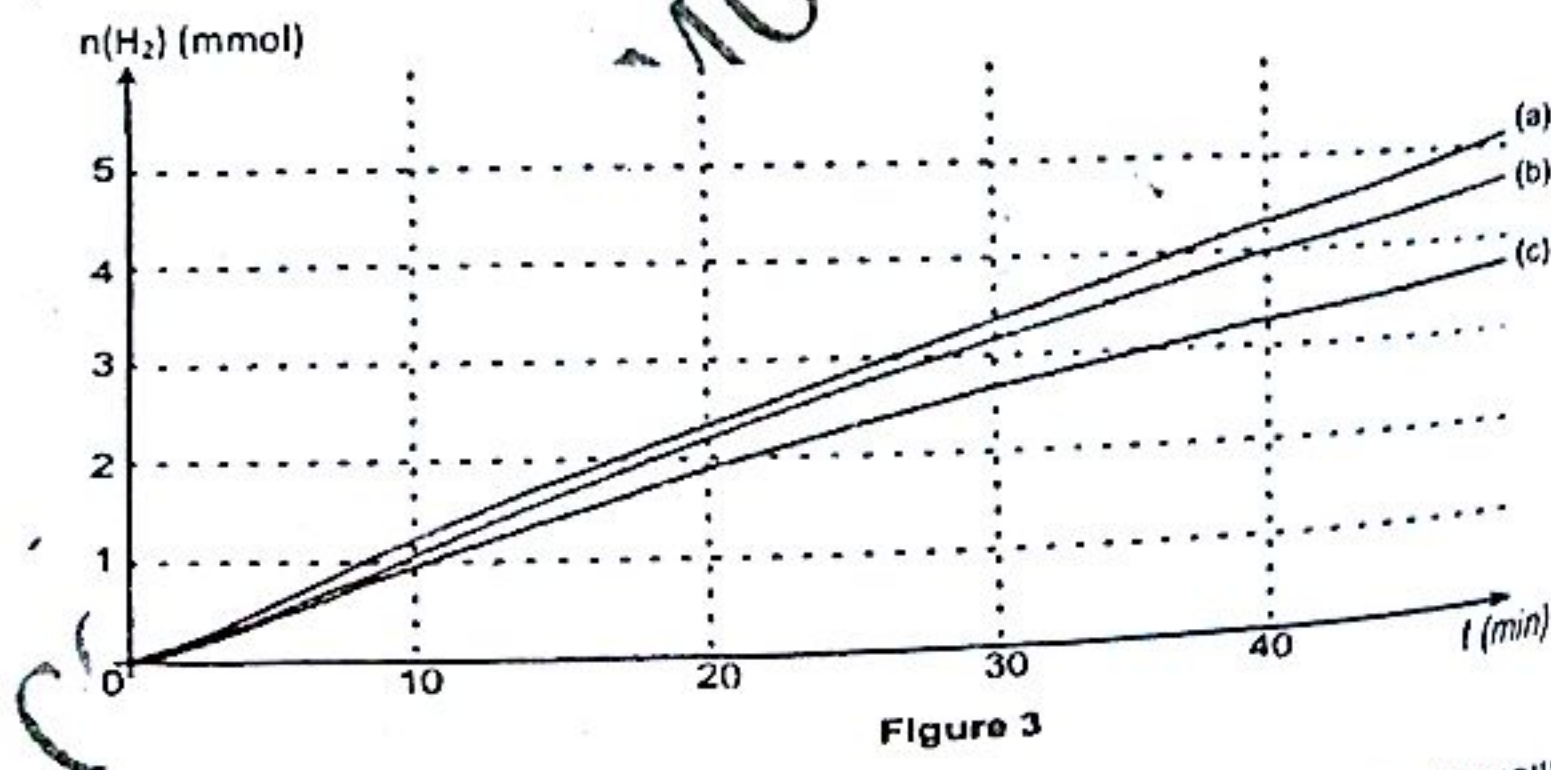
- 2.b) Vérifier à l'aide de la courbe la valeur de $n(H_2)_{max}$ trouvée au 1.2.
 2.c) A quelle date la vitesse de formation du dihydrogène est-elle maximale ?
 2.d) Déterminer les vitesses volumiques de disparition des ions hydroniums (hydronium) aux dates $t_1=50$ min et $t_2=100$ min. Commenter l'évolution de cette vitesse.

II. Facteurs cinétiques

1) Influence de la concentration en ions hydronium

On reprend le montage précédent (figure 1) et on réalise les trois expériences suivantes :

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	Poudre	Poudre	poudre
Volume de la solution d'acide sulfurique versée	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions hydronium	0,50 mol.L ⁻¹	0,25 mol.L ⁻¹	0,40 mol.L ⁻¹



Pour chacune des expériences 1, 2 et 3, on a tracé sur la figure 3 ci-dessous les trois courbes (a), (b) et (c) représentant l'évolution du nombre de moles de dihydrogène $n(H_2)$ en fonction du temps lors des 50 premières minutes. Associer à chacune des courbes de la figure 3 le numéro de l'expérience 1, 2 ou 3 correspondante. Justifier.

2) Influence de la forme du zinc (division et état de surface)

On reprend le montage de la figure 1 et on réalise trois nouvelles expériences :

- avec de la poudre de zinc ;
- avec de la grenaille de zinc récemment fabriquée ;
- avec de la grenaille de zinc de fabrication ancienne.

	Expérience 4	Expérience 5	Expérience 6
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	Poudre	Grenaille	grenaille de zinc de fabrication ancienne recouverte d'une couche de carbonate de zinc
Volume de la solution d'acide sulfurique versé	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions hydronium	0,50 mol.L ⁻¹	0,50 mol.L ⁻¹	0,50 mol.L ⁻¹

On trace les courbes $n(\text{H}_2) = f(t)$ pour les trois expériences et on obtient la figure 4 suivante :

- À partir des courbes obtenues lors des expériences 4 et 5, indiquer quelle est l'influence de la surface du zinc en contact avec la solution sur la vitesse de réaction.
- En milieu humide, le zinc se couvre d'une mince couche de carbonate de zinc qui lui donne un aspect patiné. À partir des courbes obtenues, indiquer quelle est l'influence de cette couche de carbonate de zinc sur la vitesse de réaction.

III. Pluies acides et gouttières

Les précipitations naturelles et non polluées ont un pH acide. Leur acidité est due au dioxyde de carbone qui se dissout dans l'eau. L'équation entre l'eau et le dioxyde de carbone s'écrit : $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

- En France le pH moyen annuel des eaux de pluie est de l'ordre de 5.
- À partir de la valeur du pH citée ci-dessus, déterminer la valeur moyenne de la concentration en ions hydronium H_3O^+ rencontrés dans les eaux de pluie.
 - Les trois facteurs cinétiques étudiés dans la partie II. permettent-ils d'expliquer la longévité des gouttières en zinc dans les habitations ?

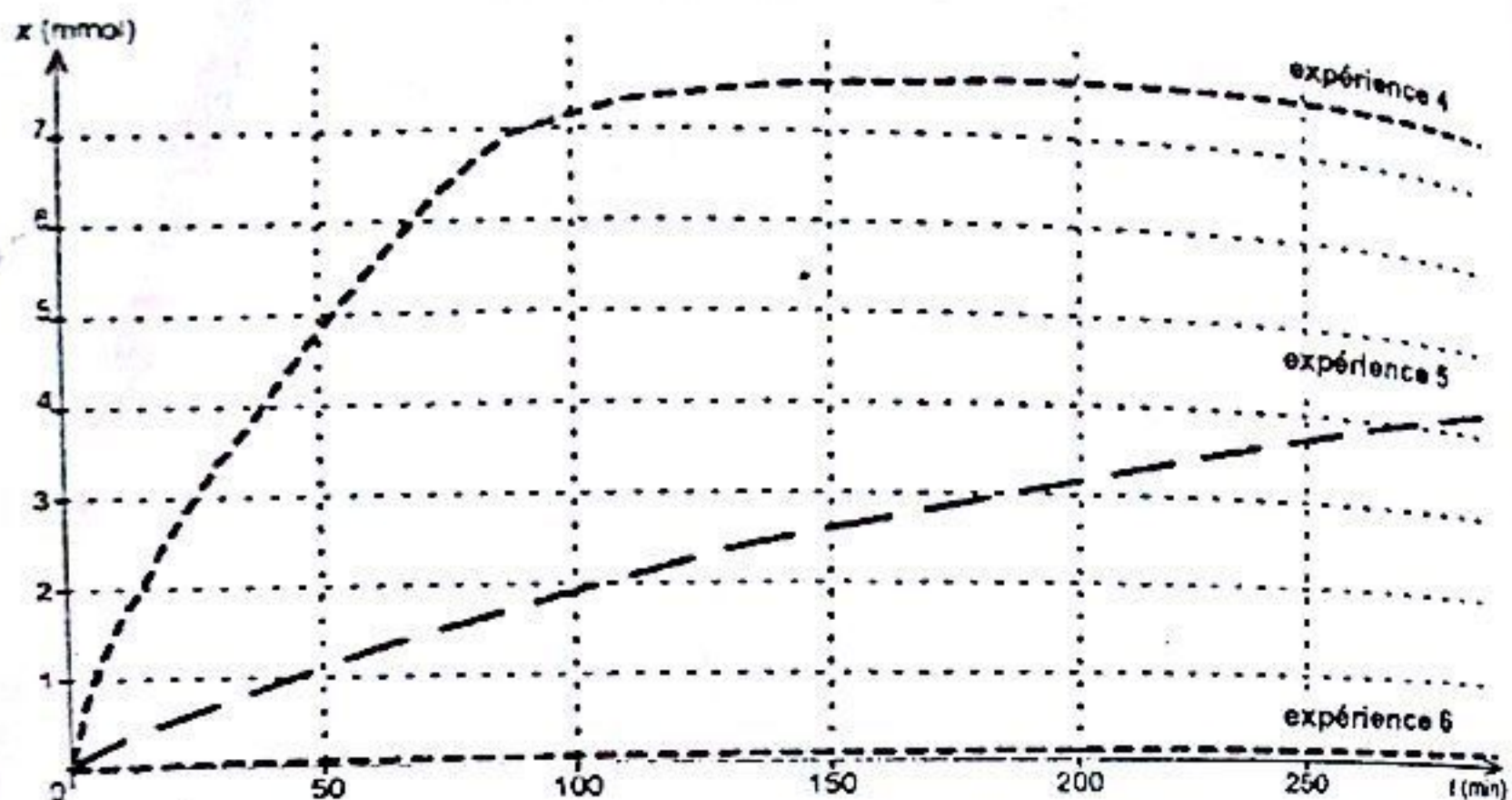


Figure 4

Exercice 33

Au laboratoire, on se propose d'étudier la cinétique de la réaction de saponification du benzoate de 1-méthyléthyle de formule semi-développée $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ par l'hydroxyde de sodium. Pour cela, à une date prise comme origine des temps $t = 0$, on mélange 100 mL d'une solution de benzoate de 1-méthyléthyle de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est maintenu à 50°C , sous agitation permanente. On prélève à différentes dates t , un volume $v = 10 \text{ mL}$ de ce mélange. Chaque prélèvement est aussitôt versé dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée et on dose la quantité d'hydroxyde de sodium restante à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, l'indicateur coloré étant le bleu de bromothymol.

- 2.1 Montrer que la concentration initiale $[\text{HO}^-]_0$ des ions HO^- dans le mélange est de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique support du dosage. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'équivalence.
- 2.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre le benzoate de 1-méthyléthyle et l'hydroxyde de sodium, et préciser ses caractéristiques.
- 2.4 Les résultats du dosage sont regroupés dans le tableau suivant, V_a étant le

volume d'acide versé à l'équivalence du dosage d'un prélèvement et C_a la concentration de l'alcool formé.

t (min)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
V_a (mL)		22,0	19,8	18,0	16,5	15,0	13,8	12,8	12,0	11,5	11,0
C ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)	0										

2.4.1 Montrer que la concentration de l'alcool dans le prélèvement est donnée par l'expression : $C = [\text{OH}^-]_0 - \frac{C_a V_a}{V}$

2.4.2 Recopier puis compléter le tableau.

Dessiner le graphe $C = f(t)$: échelles : 1 cm pour 4 min et 2 cm pour $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.4.3 Définir la vitesse volumique instantanée de formation de l'alcool et déterminer sa valeur à $t_1 = 4$ min et à $t_2 = 32$ min. Justifier l'évolution constatée pour cette vitesse.

2.4.4 On reprend la même étude à 30°C , les valeurs du volume V_a mesurées pour les mêmes dates sont-elles plus grandes ou plus petites qu'à 50°C ? Justifier la réponse.

Exercice 34

Les alcools sont présents dans la nature, ils entrent dans la constitution de divers organismes végétaux et animaux. Ils sont d'une importance toute particulière dans le monde industriel avec la préparation de détergents et autres composés tensioactifs. Au laboratoire, ils sont principalement utilisés comme solvants et comme intermédiaires de synthèse. Aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters... autant de composés qui peuvent être obtenus des alcools.

Au cours d'une séance de travaux pratiques on veut identifier trois alcools notés A, B et C. On donne trois formules moléculaires brutes $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ et $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Chacune de ces formules peut être celle de l'alcool A, de l'alcool B ou de l'alcool C. Pour identifier ces alcools on a réalisé les tests suivants :

➤ Premier test :

On fait l'oxydation ménagée des alcools à l'aide du dichromate de potassium en milieu acide et on constate que :

A ne donne pas de réaction.
B et C réagissent pour donner respectivement les produits organiques B' et C'.

➤ Deuxième test :

Les produits B' et C' donnent avec la dinitrophénylhydrazine (DNPH) un précipité jaune ; mais seul B' rosit le réactif de Schiff.

1.1.1 Donner, en justifiant, les fonctions chimiques de B' et C'

1.1.2 En déduire les classes des alcools A, B et C.

1.1.3 Identifier les alcools en donnant leurs formules semi-développées et leurs noms.

1.1.4 Ecrire les demi-équations électroniques des couples B'/B et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ puis l'équation-bilan de la réaction de B avec l'ion dichromate.

1.2 On étudie ensuite la cinétique de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'alcool $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. On réalise un mélange contenant 1 mole d'alcool et 1 mole d'acide et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est réparti dans 10 tubes à essais que l'on place ensuite dans un bain-marie à la température de 100°C .

A une date t, on prend un tube que l'on place dans de l'eau glacée et le contenu est dosé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue afin de déterminer le nombre n_{ac} de mole d'acide restant.

1.2.1 Trouver dans le protocole expérimental les moyens utilisés pour augmenter la vitesse de la réaction

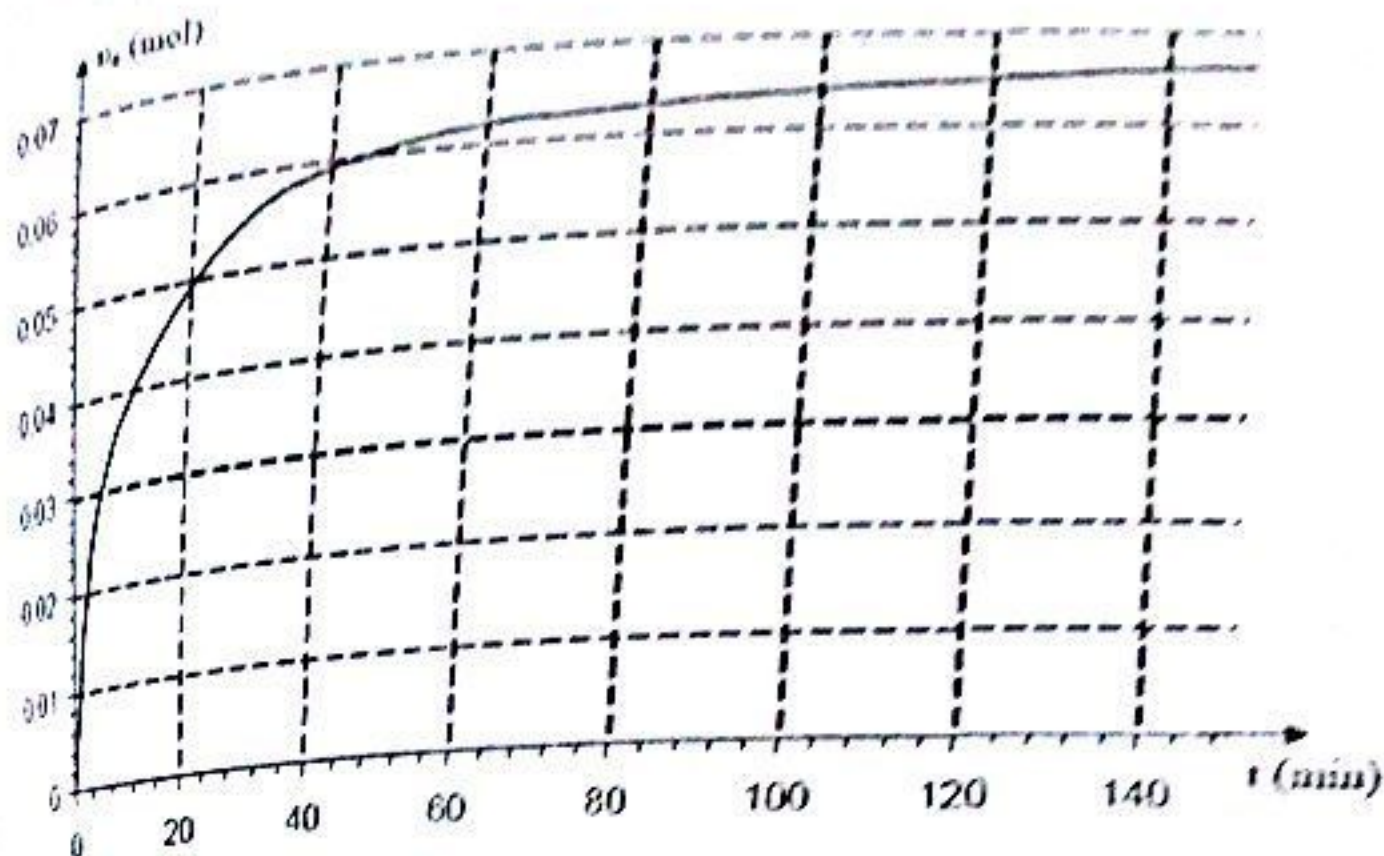
1.2.2 Pourquoi utilise-t-on l'eau glacée ?

1.2.3 La connaissance de la quantité de matière n_{ac} d'acide restant a permis de déterminer la quantité de matière n_e d'ester formé au cours du temps et par suite de tracer la courbe d'estérification $n_e = f(t)$ jointe en annexe (page 4).

a) Définir la vitesse instantanée de formation de l'ester.

b) Déterminer cette vitesse à $t = 20 \text{ min}$ puis à $t = 80 \text{ min}$.

c) Comment évolue la vitesse au cours du temps ? Pourquoi ?



Exercice 35

On réalise un mélange équimolaire d'acide éthanóïque et d'éthanol, puis on étudie le déroulement de la réaction, à la température constante de 200°C , en dosant toutes les heures l'acide restant. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

temps $t(\text{h})$	0	1	2	3	4	5	6	7
$n(\text{mol})$	1,4	0,8	0,59	0,52	0,48	0,47	0,46	0,46

1. Écrire l'équation de la réaction et tracer le graphe $n = f(t)$ du nombre de mol d'acide restant.

2. Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'acide entre $t_1 = 1\text{h}$ et $t_2 = 4\text{h}$. Graphiquement la date t' à laquelle la vitesse instantanée de disparition est égale à la vitesse moyenne entre les dates t_1 et t_2 .

3. Déterminer la date t'' correspondant à la formation de la moitié de l'ester que l'on a à l'équilibre à 200°C . Sur le graphe précédent ébaucher l'allure du graphe $n = f(t)$ pour un même mélange initial porté à la température constante de 180°C . Justifier ce tracé.

L'addition de quelques cm^3 d'acide sulfurique concentré au même mélange initial à 180°C , peut-elle donner la courbe tracée à la question 1 ? Justifier votre réponse...

Exercice 36

1 Lorsqu'on met en présence des ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et des ions iodure I^- , il se produit une réaction d'oxydo-réduction au cours de laquelle du diiode apparaît.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant qu'elle fait intervenir les couples $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^- .

2 Lors d'une séance de travaux pratiques, on mélange $v = 10 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration molaire $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $V' = 90 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C' = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Par une méthode convenable, on détermine à différents instants la concentration molaire $[\text{I}_2]$ du diiode formé et on trace la courbe représentant la fonction $[\text{I}_2] = f(t)$. Cette courbe est reproduite en annexe (figure 1).

2.1 Définir la vitesse de formation du diiode à un instant donné et déterminer graphiquement sa valeur à $t = 55 \text{ min}$.

2.2 A l'aide de la courbe, dire comment varie la vitesse de formation du diiode au fur et à mesure que la réaction se déroule. Comment peut-on interpréter le sens de cette variation ?

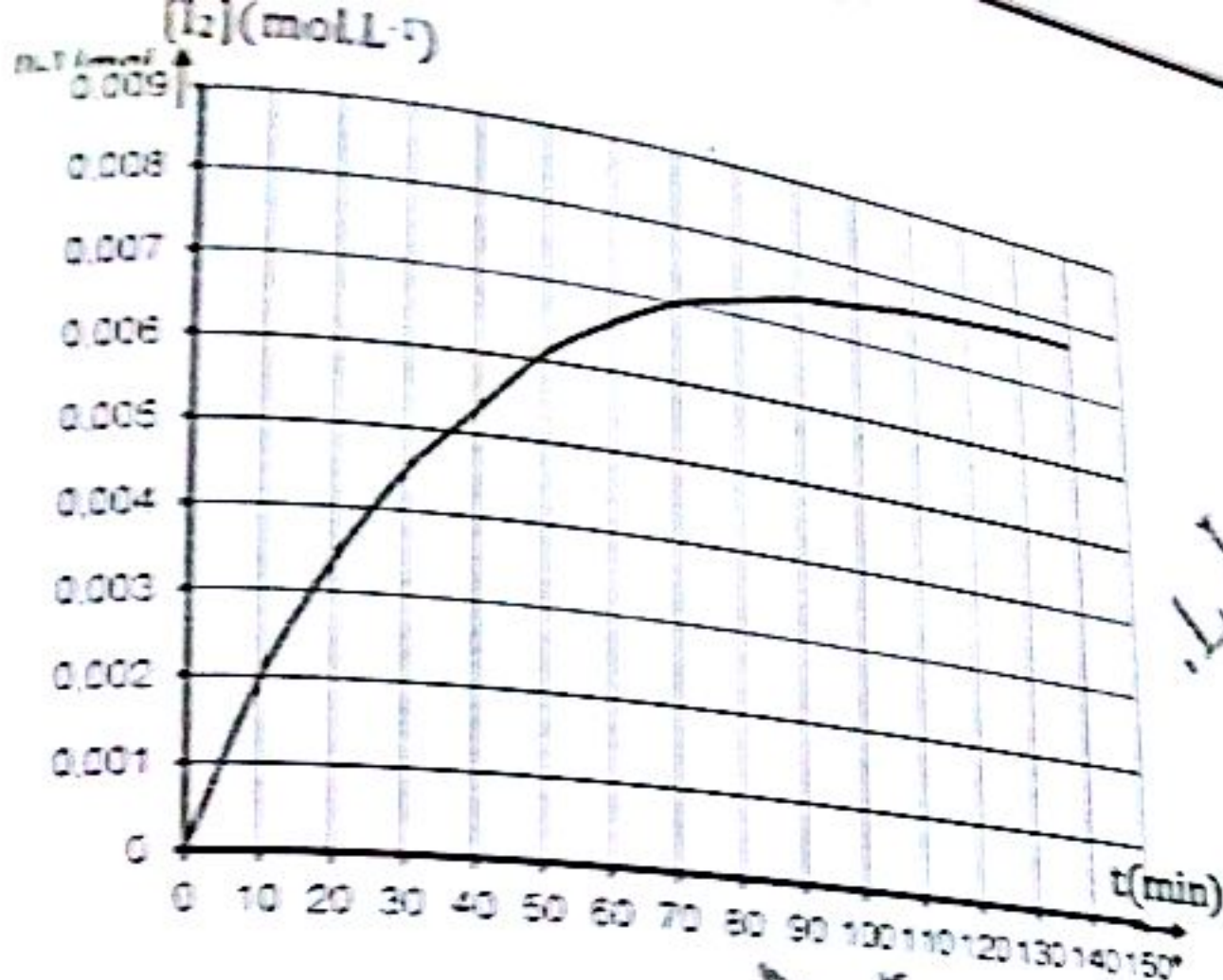
2.3 Montrer que l'un des réactifs utilisés est en excès.

Quelle sera la valeur de $[\text{I}_2]$ lorsque la réaction sera terminée ?

Montrer à l'aide de la courbe que cette valeur n'a pas été atteinte dans le cadre de l'expérience réalisée.

2.4 On mélange maintenant $v = 10 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de sodium de concentration molaire $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec $v' = 90 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium de concentration molaire $C'' = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Comment se situerait par rapport à la précédente, la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$ obtenue dans ces nouvelles conditions. Justifier la réponse et ébaucher cette courbe sur la figure



Exercice 37

À l'instant $t = 0$ on mélange 56 mL d'acide éthanóïque et 58,5 mL d'éthanol et l'on procède au chauffage après avoir ramené rapidement le volume du mélange à 1 litre par dilution.

Sachant que la masse volumique de l'acide éthanóïque est $\rho_1 = 1080 \text{ kg/m}^3$ et celle de l'éthanol $\rho_2 = 790 \text{ kg/m}^3$, montrer que le mélange initial est équimolaire.

On a dosé le nombre n de mol d'acide restant à divers instants t . Les résultats obtenus sont :

t (min)	0	5	10	20	30	40	50	60
n (mol)		0,84	0,74	0,64	0,58	0,54	0,52	0,50

Représenter graphiquement les variations de la concentration de l'ester formé en fonction du temps.

Prendre 1 cm pour 5 min et 1 cm pour 0,04 mol.L^{-1}

Calculer la vitesse volumique de formation de l'ester à $t = 0$ min puis à 20 min. Les comparer et conclure.

Quel est le temps au bout duquel le quart de l'acide aura réagi ?

Quelle sera la composition du mélange final ?

Quel alcool précéderait avec de l'anhydride éthanóïque.

Écrire l'équation-bilan de la réaction, préciser les composés formés.

3-2 Comparer les caractéristiques des deux réactions précédentes.

Exercice 38

1 Le glycérol a pour formule semi-développée $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$. Il réagit avec l'acide « arachidique » $\text{C}_{19}\text{H}_{39} - \text{CO}_2\text{H}$ pour donner un triglycéride présent dans l'huile d'arachide. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et préciser ses caractéristiques.

2 Le triglycéride présent dans l'huile d'arachide peut réagir avec la soude en présence d'éthanol.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant qu'il se forme du glycérol et un autre produit dont on écrira la formule semi développée. Quel est le nom usuel de ce type de réaction ? Quelles en sont les caractéristiques ? Quel est le rôle de l'éthanol ?

3 On étudie la cinétique de la réaction. A une date $t = 0$, on réalise une solution aqueuse contenant les deux réactifs de même concentration $C_1 = 0,60 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est maintenu à une température de 35°C . Des prises d'essai de volume

$V = 10 \text{ mL}$ chacune sont effectuées à différentes dates t . Un indicateur coloré approprié permet de doser les ions OH^- restants par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Soit x le volume de solution acide utilisée pour réaliser ce dosage à l'instant de date t . On obtient le tableau suivant :

$t \text{ (min)}$	4	9	15	24	37	53	83
$x \text{ (mL)}$	52,9	46,3	40,4	33,5	27,5	22,2	16,3
$n_{\text{glycérol}} \text{ (mol)}$							

Chaque prélèvement a été dilué dans de l'eau glacée avant dosage. Expliquer l'intérêt d'une telle dilution.

4 Montrer que le nombre de mole de glycérol formé a pour expression

$$n_{\text{glycérol}} = \frac{1}{3} (C_1 V - C_2 x).$$

5 Compléter le tableau et tracer la courbe représentant les variations du nombre de mol de glycérol formé en fonction du temps.

1 cm $\leftrightarrow$ 1,0.10⁻⁵ mol et 1 cm $\leftrightarrow$ 4 min
 définir et calculer la vitesse de formation du glycérol aux dates $t_1 = 10$ min et
 justifier l'évolution constatée pour les vitesses ainsi déterminées.

Donner les potentiels normaux de couples oxydant - réducteurs :
 $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.
 étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction dont l'équation bilan est la
 suivante : $\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.
 à la date $t = 0$ seconde, on introduit du zinc en poudre dans un ballon contenant une
 solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 0,5 \text{ mol/L}$. Par une
 méthode appropriée, on détermine la concentration C des ions H_3O^+ présents dans le
 milieu réactionnel à différentes dates. Les résultats sont consignés dans le tableau

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
C (mol/L)	0,5	0,38	0,3	0,24	0,2	0,16	0,13	0,11	0,08

Proposer une méthode expérimentale simple permettant de déterminer C .
 Comment réaliser cette étude en utilisant de l'acide nitrique à la place de l'acide
 chlorhydrique ? Justifier la réponse.
 Tracer la courbe représentant les variations de C en fonction du temps. On
 choisira l'échelle choisie.
 Comment évolue la vitesse instantanée de disparition des ions H_3O^+ au cours du
 temps ? Justifier la réponse et justifier aussi l'évolution de cette vitesse. Calculer
 la vitesse à la date $t = 0$.
 À l'aide de la cinétique, quel avantage y a-t-il à utiliser de la poudre de zinc à la
 place d'une grenaille ? Justifier.
 À l'aide de la courbe $C = f(t)$, on suppose que la concentration C est donnée
 par la relation : $C = C_0 \exp(-t / \tau)$; relation où C_0 représente la concentration initiale des ions

1 cm $\rightarrow$ 1,0.10⁻⁵ mol et 1 cm $\rightarrow$ 4 mm

calculer et calculer la vitesse de formation du glycérol aux dates $t_1 = 10$ min et $t_2 = 20$ min.

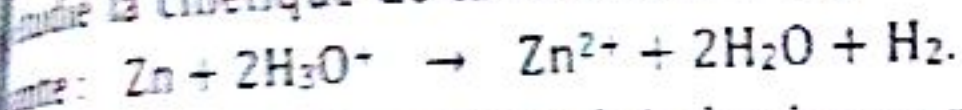
noter l'évolution constatée pour les vitesses ainsi déterminées.

Ex 39

Donner les potentiels normaux de couples oxydant - réducteurs :

$E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^0(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$.

Étudier la cinétique de la réaction d'oxydoréduction dont l'équation bilan est la



À la date $t = 0$ seconde, on introduit du zinc en poudre dans un ballon contenant une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = 0,5 \text{ mol/L}$. Par une méthode appropriée, on détermine la concentration C des ions H_3O^+ présents dans le milieu réactionnel à différentes dates. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	100	200	300	400	500	600	700	800
C (mol/L)	0,5	0,38	0,3	0,24	0,2	0,16	0,13	0,11	0,08

Proposer une méthode expérimentale simple permettant de déterminer C .

Pourrait-on réaliser cette étude en utilisant de l'acide nitrique à la place de l'acide chlorhydrique ? Justifier la réponse.

Tracer la courbe représentant les variations de C en fonction du temps. On précisera l'échelle choisie.

Comment évolue la vitesse instantanée de disparition des ions H_3O^+ au cours du temps ? Justifier la réponse et justifier aussi l'évolution de cette vitesse. Calculer cette vitesse à la date $t = 0$.

Du point de vue cinétique, quel avantage y a-t-il à utiliser de la poudre de zinc à la place de la grenaille ? Justifier.

D'après l'allure de la courbe $C = f(t)$, on suppose que la concentration C est donnée par la relation :

$C = C_0 \exp(-t / \tau)$; relation où C_0 représente la concentration initiale des ions H_3O^+ .

6.1 Etablir la relation liant τ à V_0 , vitesse de disparition des ions H_3O^+ à la date $t = 0$ seconde. Quelle est l'influence de τ sur la cinétique de la réaction ?

6.2 Déterminer graphiquement sa valeur. Calculer la proportion des ions H_3O^+ restant à la date $t = \tau$, dans la solution initiale d'acide

6.3 Etablir l'expression en fonction de τ , en admettant la loi de variation exponentielle de C , le temps $t_{1/2}$ au bout duquel il ne reste plus dans la solution acide que la moitié de la quantité de matière initiale des ions H_3O^+ . Calculer $t_{1/2}$.

Déterminer graphiquement $t_{1/2}$; comparer avec la valeur calculée; conclure.

Exercice 40

On réalise la synthèse d'un alcool B en faisant réagir des ions hydroxyde avec un dérivé halogéné A selon l'équation-bilan



1 L'alcool B a une masse molaire $M_B = 74 \text{ g/mol}$.

Montrer alors que la formule brute de B est $C_4H_{10}O$; donner les formules semi-développées des isomères de B et les nommer.

2 On soumet l'alcool B, à une oxydation ménagée en milieu acide, avec le permanganate de potassium. On obtient un composé organique C qui réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

Identifier C, B et A (formules semi-développées et noms).

3 On veut étudier la cinétique chimique de la réaction dont l'équation-bilan est (1).

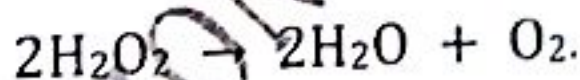
A l'instant $t = 0$, on mélange une solution de A contenant $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 10^{-1} mol/L ; les deux solutions ont chacune un volume de 50 mL. Par pH-métrie on a pu déterminer, à 25°C , la concentration des ions hydroxyde dans le mélange à différentes dates et dresser le tableau suivant :

t (min)	0	15	30	60	90	140
[OH ⁻] = C (mol.L ⁻¹)	0,05	0,045	0,040	0,032	0,025	0,016

- 3.1 Montrer qu'à $t = 0$ (avant toute réaction) la concentration initiale C_0 des ions hydroxyde OH⁻ est de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution à la date $t = 0$.
- 3.2 Tracer la courbe $x = f(t)$ en utilisant l'échelle : 1 cm pour 10 min en abscisse, 1 cm pour $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnée.
- 3.3 Déterminer les vitesses de formation de l'alcool B aux dates $t = 0$ et $t = 60 \text{ min}$.
Montrer que la vitesse de disparition des ions hydroxyde OH⁻ est $v = \frac{dx}{dt}$ et en déduire sa valeur à ces dates.
- 3.4 Quel est le pH de la solution au bout d'un temps très long?

Exercice 41

Dans tout l'exercice, le volume molaire des gaz est $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$. On veut étudier, à température constante, la cinétique de la décomposition de l'eau oxygénée. Dans les conditions ordinaires où elle est étudiée, cette décomposition fournit du dioxygène gazeux. L'équation-bilan s'écrit :



A la date $t = 0$, début de l'expérience, la solution contient $6 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$ d'eau oxygénée et son volume est $V_s = 1 \text{ litre}$, volume considéré comme constant au cours de l'expérience.

Pour étudier l'évolution de la réaction au cours du temps, on mesure, à pression constante, le volume de dioxygène gazeux $V(\text{O}_2)$ dégagé au cours du temps.

- 1 Exprimer, en moles, la quantité de dioxygène, notée $n(\text{O}_2)$, formée à la date t en fonction de $V(\text{O}_2)$ et V_m .
- 2 Montrer que la concentration en eau oxygénée restante, notée C est donnée

par l'expression
$$C = \frac{6 \cdot 10^{-2} - \frac{2V(\text{O}_2)}{V_m}}{V_s}$$

- 2 Les résultats de l'expérience sont indiqués dans le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
V(O ₂) en L	0	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C (mol.L ⁻¹)	6.10 ⁻²			.						

Compléter le tableau et tracer, sur papier millimétré, le graphe représentant les variations de C en fonction du temps.

Echelle : 1 cm pour 5 min ; 1 cm pour 0,5 x 10⁻² mol.L⁻¹.

4

4.1 Définir la vitesse v(t) de disparition de l'eau oxygénée à la date t.

4.2 En utilisant la courbe ;

- dire, sans calculs, comment évolue v(t) en fonction du temps
- calculer v(t) en mol.L⁻¹.s⁻¹ à la date t = 30 min.

5 L'étude complète de cette réaction montre que la vitesse v(t) est liée à la concentration C par une relation de type v = k C avec k = 7,9 x 10⁻⁴ SI.

5.1 Cette relation est-elle compatible avec les résultats du 2.4.2.?

5.2 D'après les résultats du cours, prévoir quantitativement comment évolue la constante k, appelée constante de vitesse, en fonction de la température.

Exercice 42

On étudie l'évolution dans le temps de la transformation, en solution aqueuse, des ions iodure I⁻ en diiode I₂ par l'action d'un réactif approprié. La réaction peut être représentée par l'équation :



pour étudier la cinétique de la réaction on mélange les deux réactifs dans les proportions stœchiométriques à la date $t = 0$. Un dispositif approprié permet de déterminer, au fur et à mesure, la concentration molaire volumique du diiode et de modéliser la loi de variation de cette concentration en fonction du temps.

Montrer que cette transformation correspond à une réaction d'oxydoréduction et préciser les couples oxydant-réducteur mis en jeu.

Pendant les 210 premières minutes, la concentration molaire volumique de diiode $[I_2] = C$ varie en fonction du temps suivant la loi :

$$C = 5 \cdot 10^{-3} (1 - e^{-\frac{t}{2}}), \text{ avec } C \text{ en mol.L}^{-1} \text{ et } t \text{ en heure.}$$

1 Compléter le tableau suivant et tracer la courbe $C = f(t)$ dans l'intervalle considéré.

t (min)	0	30	60	90	120	150	180	210
C (mol. L ⁻¹)								

2 Déterminer, à l'aide du graphe, la vitesse v de formation du diiode à la date $t = 100$ min.

3 Etablir l'expression de la vitesse v de formation du diiode en fonction du temps dans l'intervalle $[0 ; 210 \text{ min}]$. Quelle valeur de v à la date $t = 100$ min obtient-on par le calcul ?

3 Montrer, à partir de l'expression précédente, que la vitesse de formation du diiode est une fonction décroissante du temps durant cette expérience. Pourquoi en est-il ainsi ?

Exercice 43

Pour étudier une réaction d'estérification, on mélange 1 mole d'acide propanoïque, 2 mL d'acide sulfurique concentré et on complète le volume à 100 mL avec de l'éthanol. On chauffe ce mélange à reflux.

A un instant t , on prélève un volume $V = 10$ mL du mélange réactionnel, on le refroidit puis on le dose par une solution d'hydroxyde de sodium de

concentration $C_B = 4,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On note le volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence.

Le tableau suivant indique les valeurs de V_B aux différentes dates t :

$t(\text{min})$	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120
V_B (mL)	21,8	19,3	17,3	16,0	14,8	14,1	13,6	12,8	12,1	11,8

- 1 Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide propanoïque et la base.
- 2 Sachant que pour faire réagir les 2,0 mL d'acide sulfurique concentré il faut 18,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_B , montrer que la concentration C_A de l'acide propanoïque présent dans le mélange, en mol.L^{-1} , a pour expression : $C_A = 400 (V_B - 1,8 \cdot 10^{-3})$ où le volume V_B est exprimé en L.
- 3 Dédurre, de la question 1-2, que la concentration de l'ester à l'instant t , en mol.L^{-1} , a pour expression : $C_E = 10 - 400 (V_B - 1,8 \cdot 10^{-3})$.
- 4 Tracer la courbe représentant les variations de la concentration de l'ester au cours du temps.
 $C_E = f(t)$.
- 5 Déterminer les valeurs de la vitesse de formation de l'ester aux dates $t = 0$, $t = 15 \text{ min}$ et $t = 70 \text{ min}$. Comment évolue cette vitesse ? Pourquoi ?

Exercice 44

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se décompose lentement en produisant du dioxygène. Son importance réside dans l'utilisation courante qu'on en fait : teintures pour cheveux, décoloration de la pâte à papier, désinfection des plaies. Les solutions d'eau oxygénée peuvent également être utilisées, grâce au dioxygène libéré, comme désinfectant bucal et aussi pour le nettoyage de lentilles de contact. Pour ce traitement des lentilles un rinçage soigneux avec destruction des restes d'eau oxygénée est indispensable car tout contact de cette substance avec les yeux provoquerait une grave irritation. On comprend, par ces informations, la nécessité de bien connaître les paramètres de la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée.

En présence de catalyseurs appropriés, on effectue une

6 Etablir la relation entre la vitesse de formation du dioxygène et la vitesse volumique de disparition de l'eau oxygénée. En déduire les valeurs de la vitesse de formation du dioxygène à $t = 120 \text{ min}$ et à $t = 360 \text{ min}$

Exercice 45

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre un ester (RCOOR') et l'hydroxyde de sodium (NaOH) en solution. Pour cela on ajoute à un volume V de solution de soude de concentration $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, un égal volume V de solution d'ester de même concentration.

Ce mélange réactionnel est maintenu à une température constante θ . On détermine expérimentalement le pH du mélange en fonction du temps t .

1 Donner le nom de la réaction entre l'ester et l'hydroxyde de sodium ; préciser ses caractéristiques.

2 Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

3 Montrer que la concentration des ions carboxylate est donnée par l'expression :

$$[\text{RCOO}^-] = \frac{C}{2} - 10^{\text{pH}-14}.$$

4 La mesure du pH a permis de calculer la concentration des ions carboxylate à différentes dates t . Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

$t \text{ (min)}$	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
$[\text{RCOO}^-] (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	1,9	2,6	3,3	3,8	4,2	4,6	4,9	5,2	5,4	5,6

Tracer le graphe $[\text{RCOO}^-] = f(t)$ avec les échelles : 1 cm pour 2 min ; 2 cm pour $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

5 Calculer la vitesse volumique instantanée de formation de RCOO^- à la date $t = 0$ puis à la date

$t = 10 \text{ min}$. Justifier l'évolution de cette vitesse.

6 On reprend la même étude dans les mêmes conditions mais à une température $\theta' > \theta$.

Tracer l'allure du graphe $[\text{RCOO}^-] = f(t)$ dans le même repère qu'en 2.4) Justifier cette allure.

46: FIBRE OPTIQUE ET SILICE

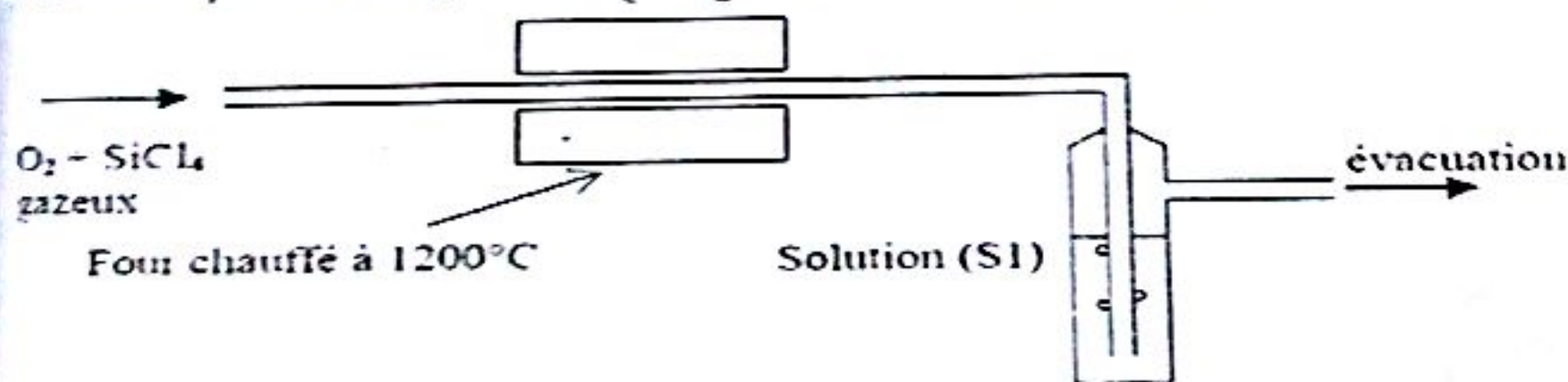
EXERCICE 46: La grande majorité des fibres optiques est en verre, plus précisément en silice pure, qui est le matériau qui présente actuellement le moins d'absorption. La silice SiO_2 , une fibre optique est généralement obtenue par oxydation du tétrachlorosilane SiCl_4 par l'oxygène.

On propose d'étudier cette réaction, notamment du point de vue cinétique.

En dessous de 900°C , SiCl_4 et O_2 ne réagissent pas. Entre 900 et 1100°C environ, l'oxydation de SiCl_4 par O_2 donne des oxychlorures, notamment Si_2OCl_6 et $\text{Si}_4\text{O}_7\text{Cl}_2$, accompagnés de Cl_2 . Au-delà de 1200°C , les oxychlorures ne sont plus formés : l'oxydation est complète et donne uniquement de la silice.

Pour suivre la cinétique de formation de la silice au-delà de 1200°C , on propose de mesurer l'évolution de la concentration de SiCl_4 , notée $[\text{SiCl}_4]$, en fonction du temps. Pour cela, on dose le dichlore formé par la réaction par le protocole ci-dessous.

Les réactifs O_2 et $SiCl_4$, sous forme de gaz, passent à débit constant à travers un four chauffé à $1200^\circ C$ où se produit la réaction. Le mélange gazeux en sortie, contenant les réactifs n'ayant pas réagi et les produits de la réaction, barbote dans $V_1 = 100\text{ mL}$ d'une solution aqueuse notée (S_1) d'iodure de potassium $(K^+ ; I^-)$ de concentration 1 mol.L^{-1} et de thiosulfate de sodium $(2 Na^+ + S_2O_3^{2-})$ à la concentration $C_1 = 8,00 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$. Le dichlore produit réagit avec $S_2O_3^{2-}$, les ions I^- servant de catalyseur.



On donne les couples : $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$; I_2 / I^- et Cl_2 / Cl^-

1. Ecrire l'équation de formation de la silice au-delà de 1200°C .
2. Ecrire les demi-équations électroniques puis l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre le dichlore produit et les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
3. Les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en excès sont ensuite dosés par une solution (S_2) de diiode de concentration $\text{C}_2 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon.

a) Ecrire l'équation de la réaction de dosage. Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?

b) Le volume de solution (S_2) à verser pour atteindre l'équivalence vaut $V_{eq} = 19,3 \text{ mL}$. En déduire la quantité de matière de $S_2O_3^{2-}$ ayant réagi avec le dichlore. Sachant que le gaz a barboté dans la solution (S_1) pendant un temps $\tau = 10 \text{ minutes}$, calculer le débit molaire D_m (en mol.s^{-1}) de dichlore à la sortie du four.

4. a. Sachant que le débit volumique D_v du gaz vaut $2,3 \text{ mL.s}^{-1}$, calculer la concentration $[\text{Cl}_2]$ à la sortie du four.

4. b. La concentration de SiCl_4 avant le four, notée $[\text{SiCl}_4]_0$, est égale à $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire la concentration $[\text{SiCl}_4]$ à la sortie du four.

COR

Exercice 5

3) $m_c = r_1 \cdot r_2 \cdot \frac{m}{r_1 + r_2}$

Exercice 8

2) n acide éth

3) methanol

Exercice

1) CH

CORRIGE ALCOOLS

Exercice 5

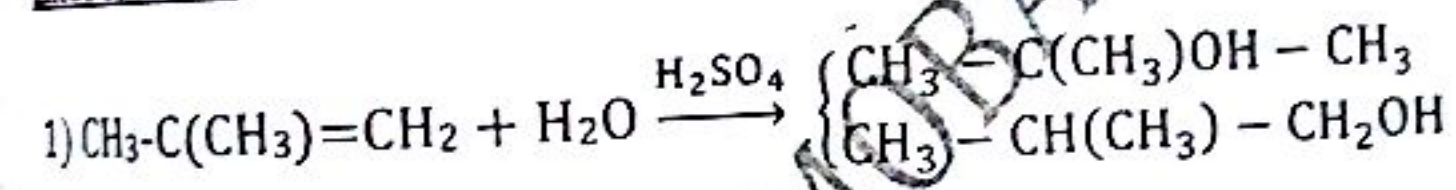
$$3) m_c = r_1 \cdot r_2 \cdot \frac{m_A \cdot M_C}{M_A} = 0,617 \text{ Kg.}$$

Exercice 8

$$2) n_{\text{acide éthanóïque}} = 0,15 \text{ mol.}$$

$$3) m_{\text{ethanol}} = 2,3 \text{ g ; } m_{\text{ethanal}} = 4,4 \text{ g.}$$

Exercice 11



$$3) a. \% \text{alcoolestérifié} = \frac{n_{\text{acide initial}} - n_{\text{acide restant}}}{n_{\text{alcool initial}}} \cdot 100 = 4,8.$$

$$3) b. \text{alcool tertiaire : méthylpropan-2-ol.}$$

Exercice 26

$$1) a. \text{Formule brute } \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O.}$$

Exercice 27

$$1) b. \text{Formule brute } \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O.}$$

$$3) c. \text{Volume minimal} = \frac{m_A}{3 \cdot M_A \cdot C} = 66,7 \text{ mL.}$$

Exercice 28

$$\text{Masse d'acide éthanoïque} = \frac{r.p. V_{alcohol} M_{acide}}{100 M_{alcohol}} = 8,55 \text{ g.}$$

Exercice 34

$$1) \frac{n_{Al}}{n_{Cr_2O_7^{2-}}} = \frac{3}{2} \Rightarrow n_{Al} = \frac{3}{2} n_{Cr_2O_7^{2-}};$$

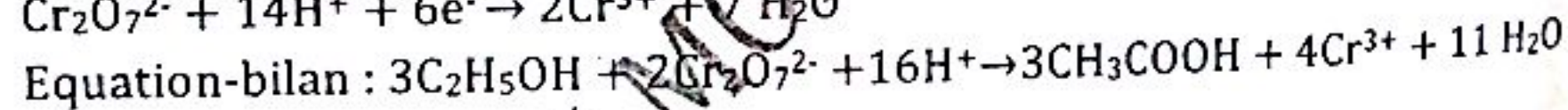
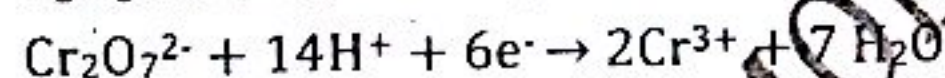
$$\frac{n_{Cr_2O_7^{2-}}}{l} = \frac{(n_{Cr_2O_7^{2-}})_{total}}{l_{totale}} \Rightarrow n_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{11,6 \cdot 10^{-6} l}{8} \Rightarrow n_{Al} = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.};$$

$$2) \frac{C_1}{l_1} = \frac{C_2}{l_2} \Rightarrow C_2 = 1,1 \text{ g.L}^{-1} ; 3) \Delta C = |C_{lim} - C_2| \Rightarrow \Delta t = \frac{\Delta C}{c'} = 2 \text{ heures}$$

Exercice 35

1) Couples oxydant / réducteur : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : E^\circ_2 = 0,05 \text{ V} ;$

$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} : E^\circ_1 = 1,34 \text{ V.}$



(1)

2) A l'équivalence, les quantités de matière des réactifs sont en proportions stœchiométriques:

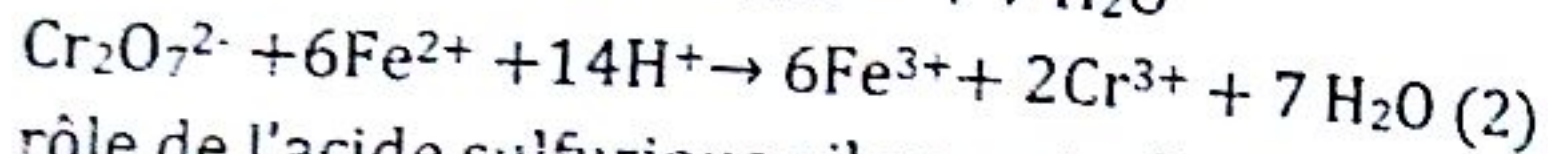
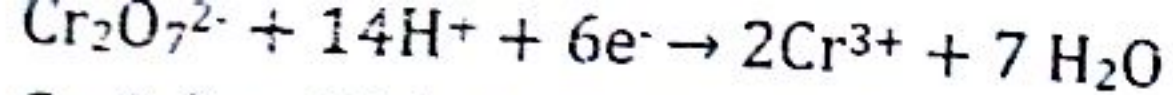
$$\text{Loi des proportions : } \frac{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{3} = \frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} \text{ donc } n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3}{2} n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}).$$

$$3) n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{3}{2} n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \quad C_1 V_1 = 1,5 C_2 V_2;$$

$$C_1 = 1,5 C_2 \frac{V_2}{V_1} = 1,422 \cdot 10^{-2} \approx 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

$$C_m = C_1 M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1,422 \cdot 10^{-2} \cdot 46 = 0,65 \text{ g/L.}$$

Conclusion: la valeur est supérieure à 0,50 g/L : la conduite se ferait à l'état d'ivresse.



rôle de l'acide sulfurique : il apporte des ions H_3O^+ , réactif qui permet d'acidifier le milieu réactionnel.

$$3) [\text{Fe}^{2+}] = C = 0,535 \text{ mol/L.}$$

$$4) n(\text{dichromate})_{\text{utilisé}} = \frac{CV_T}{6}$$

$$\text{A.N } n(\text{dichromate})_{\text{témoin}} = 0,535 \cdot 23 \cdot 10^{-3} / 6 = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$5) n(\text{dichromate})_{\text{excès}} = \frac{CV_E}{6}$$

$$\text{A.N : } n(\text{dichromate})_{\text{excès}} = 0,535 \cdot 8,65 \cdot 10^{-3} / 6 = 7,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol de dichromate en excès.}$$

$$6) \frac{n(\text{éthanol})_{\text{essai}}}{3} = \frac{n(\text{dichromate})_{\text{réagi}}}{2}$$

$$\text{or } n(\text{dichromate})_{\text{réagi}} = n(\text{dichromate})_{\text{témoin}} - n(\text{dichromate})_{\text{excès}} \Rightarrow$$

$$n(\text{éthanol})_{\text{essai}} = 1,918 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

7) Le titre alcoométrique de l'apéritif analysé : $t = 14^\circ$.

COE

Exercice 3

1a F.B : C_4H_8

F.S.D poss

(a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

(b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$

(c) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$

(d) $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_3$

(e) $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

(f) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

(g) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

(h) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

1b La but

est asymét

2 Les deu

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

CORRIGE AMINES

Exercice 3

1.a F.B : $C_4H_{11}N$

F.S.D possibles :

- (a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ butan-1-amine (I^{aire})
- (b) $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$ butan-2-amine (I^{aire})
- (c) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$ 2-méthylpropan-1-amine (I^{aire})
- (d) $CH_3-C(CH_3)_2-NH_2$ 2-méthylpropan-2-amine (I^{aire})
- (e) $CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH_3$ N-méthylpropan-1-amine (II^{aire})
- (f) $CH_3-CH(CH_3)-NH-CH_3$ N-méthylpropan-2-amine (II^{aire})
- (g) $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ diéthylamine (II^{aire})
- (h) $CH_3-CH_2-N(CH_3)_2$ N,N-diméthyléthylamine (III^{aire})

1.b La butan-2-amine est le seul composé chiral car son atome de carbone n° 2 est asymétrique.

2. Les deux amines de même formule brute C_2H_7N sont les suivantes :

$CH_3-CH_2-NH_2$ éthanamine

$CH_3-NH-CH_3$ diéthylamine

Exercice 6

- 1) $C_xH_{2x+3}N \Rightarrow y = 2x + 3$
- 2) $M = 59 \text{ g.mol}^{-1}$; C_3H_9N .
- 3) B: propan-2-amine.

Exercice 8

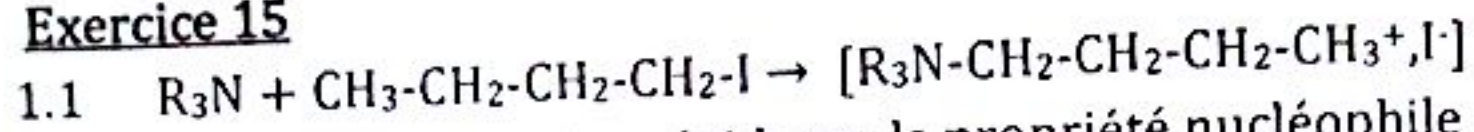
- 2) b. $n = 4$ formule brute $C_4H_{11}N$.
- 3) Son pH est inférieur.

Exercice 12

1) $x = n + 6$; $y = 2n + 7$.

2) a. $n = 2$.

Exercice 15



1.2 Cette réaction met en évidence la propriété nucléophile des amines

1.3 Les trois groupes carbonés R sont tous différents et ils sont tous différents du groupe butyle.

2. $M = \frac{m}{C.V} = 101 \text{ g. mol}^{-1}$

Exercice 23

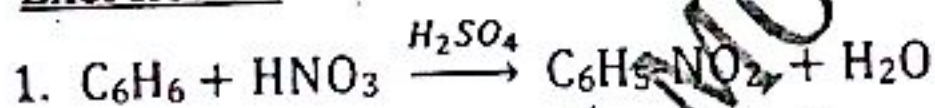
1) Formule brute de A C_3H_9N .

Exercice 25



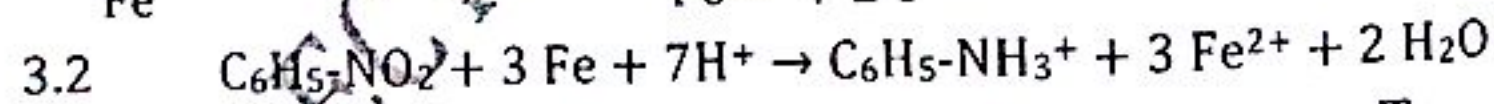
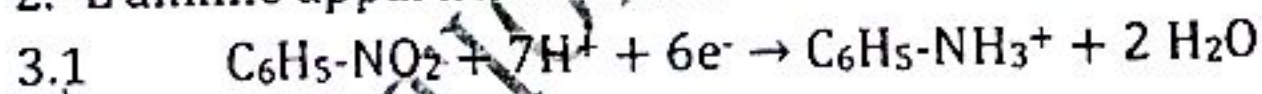
2) $M = 59 \text{ g. mol}^{-1}$; C_3H_9N ;

Exercice 30



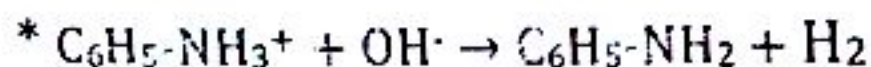
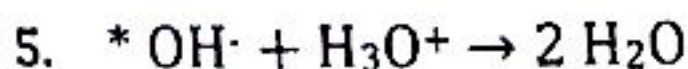
Il s'agit d'une réaction de substitution

2. L'aniline appartient à la famille des amines.



4. $n(C_6H_5NO_2)_{\text{initial}} = \frac{m_2}{M_2} = 0,12 \text{ mol}$; $\frac{1}{3} n(Fe)_{\text{initial}} = \frac{m_1}{3M_{Fe}} = 0,18 \text{ mol}$

ainsi $n(C_6H_5NO_2)_{\text{initial}} < \frac{1}{3} n(Fe)_{\text{initial}}$ donc le nitrobenzène est bien le réactif limitant



6. Le rendement de la réaction est :

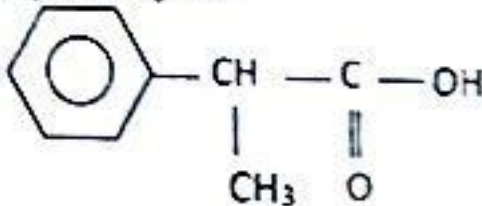
$\eta = \frac{\rho \cdot V_{\text{aniline}}}{M_{\text{aniline}} n(C_6H_5NO_2)_{\text{initial}}} \cdot 100 = 67,4\%$

CORRIGE ACIDES CARBOXYLIQUES ET DERIVES

Exercice 8

1. * Fonction ester

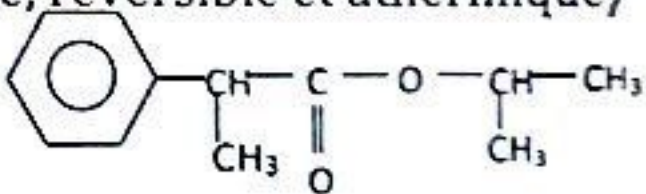
* Réaction d'hydrolyse

2. *F.S.D de B : 

*F.S.D de D : $\text{CH}_3\text{-NH}_2$

3. E est une cétone ; C est un alcool secondaire

4. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ Caractéristiques : lente, limitée, réversible et athermique/

5. F.S.D de A : 

Nom de A : 2-phénylpropanoate d'isopropyle

F.S.D de C : $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ son nom est le propan-2-ol

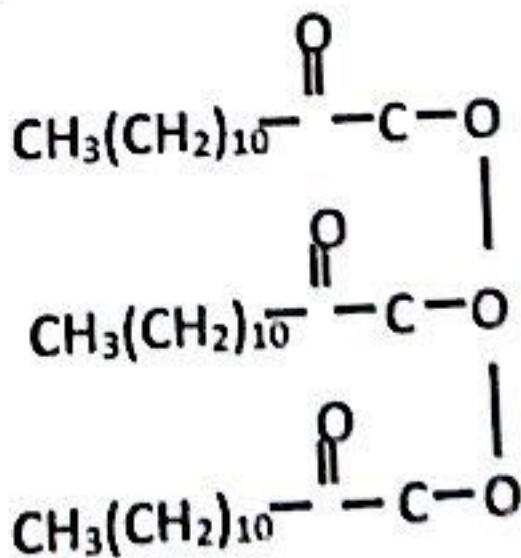
Exercice 9

1) % acide = 33,2; % alcool = 66,4; % acide sulfurique = 0,4.

2) % acide estérifié = 83. L'objectif est atteint car la limite d'estérification est supérieure à 66%.

Exercice 12

1. F.S.D de T :

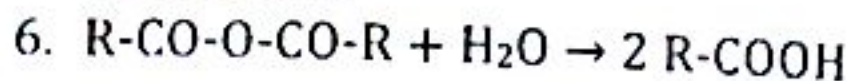


2. $\text{C}_{36}\text{H}_{69}\text{O}_6 + 3(\text{Na}^+, \text{OH}^-) \rightarrow 3(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{-COO}^- + \text{Na}^+) + \text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$

3. $a \text{ m}_T = \frac{m_S \text{ M}_T}{3 \text{ M}_S} = 479 \text{ kg}$

$$3.b \ m_{\text{glycérol}} = \frac{m_T M_{\text{glycérol}}}{M_T} = 69 \text{ kg}$$

Exercice 19



2.1 A l'équivalence : $n_X = n_{\text{soude}} = CV = 0,02 \text{ mol}$; $m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_X}{2} M(\text{H}_2\text{O}) = 0,18 \text{ g}$;
 $m_X = m(\text{anhydride}) + m(\text{H}_2\text{O}) = 1,2 \text{ g} \Rightarrow M_X = \frac{m_X}{n_X} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$;

F.S.D de X : $\text{CH}_3\text{-COOH}$

2.2 $M_{\text{ANHYDRIDE}} = 102 \text{ g.mol}^{-1}$; F.S.D : $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$ anhydride (acétique)

Exercice 25

2) Formule brute de l'ester $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{O}_2$.

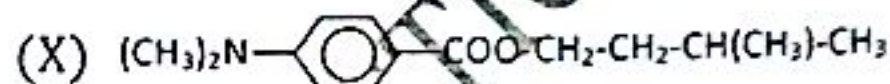
3) b. Masse molaire de B : 60 g.mol^{-1} ; formule brute de B : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; nom de B : propan-2-ol.

Exercice 26

3) a. On chauffe pour augmenter la vitesse de la réaction. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur.

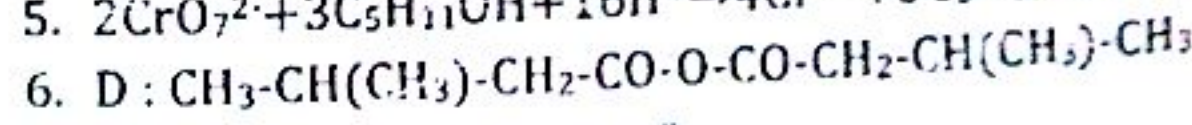
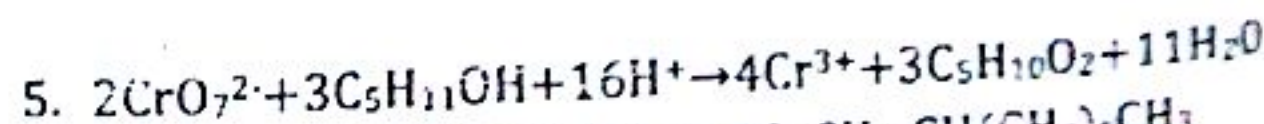
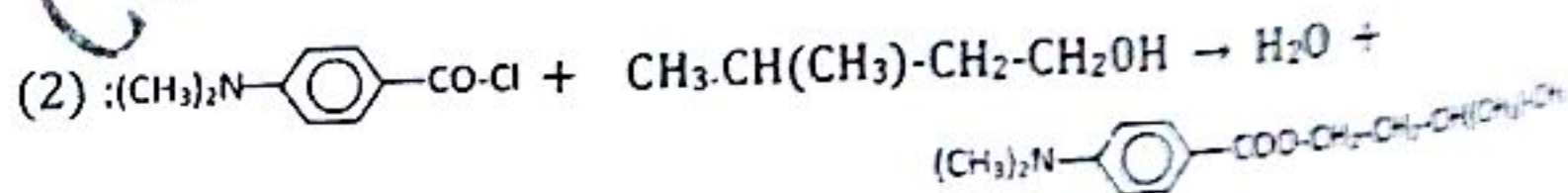
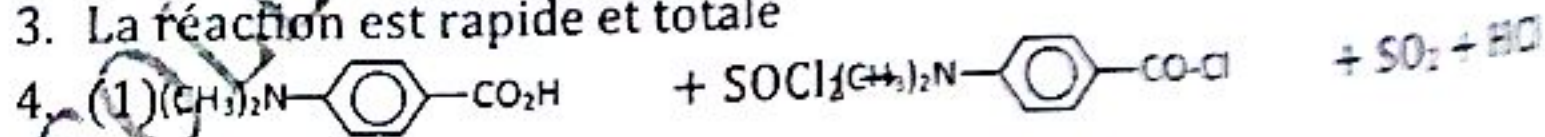
3) c. rendement $\eta = 60,1\%$.

Exercice 36



2. La molécule X présente la fonction amine et la fonction ester

3. La réaction est rapide et totale

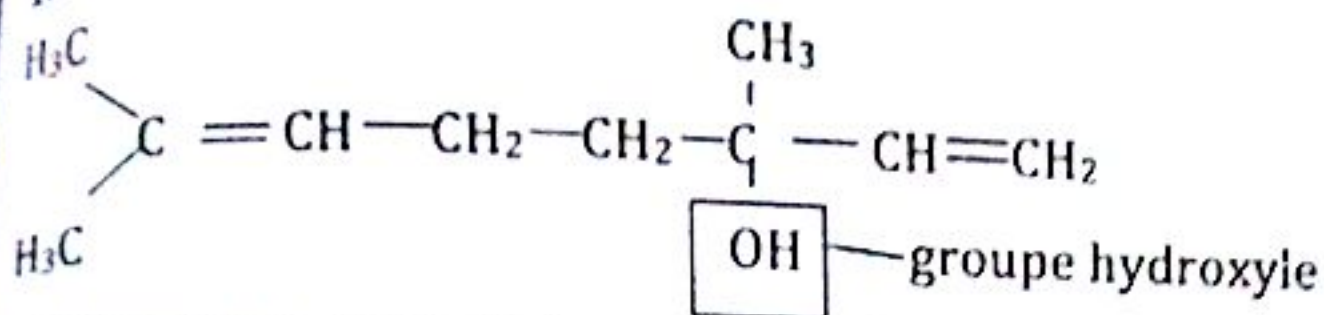


anhydride - 3-méthylbutanoïque

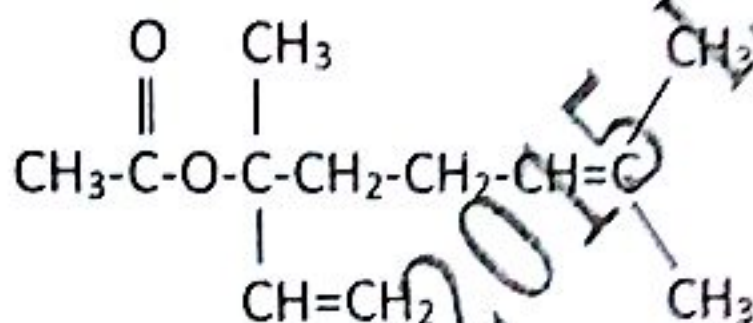
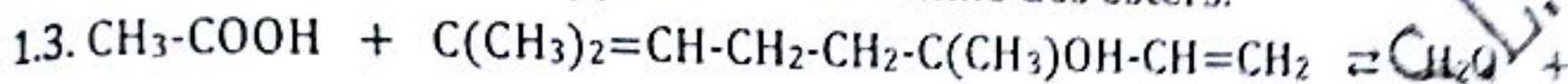
Exercice 44

1. Séance n° 1: préparation du parfum à odeur de lavande

1.1. Linalol



1.2. L'acétate de linalyle appartient à la famille des esters.



La réaction est lente, limitée, réversible et athermique

1.4. Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction. Il n'apparaît pas dans l'équation chimique.

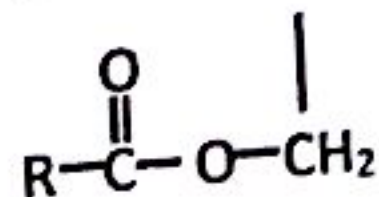
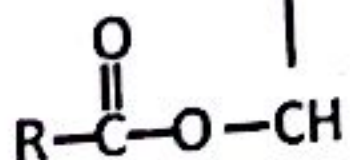
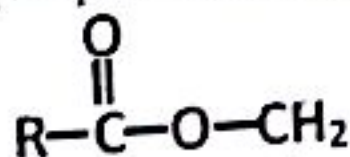
1.5.

a) rendement : $r = 5,0 \%$.

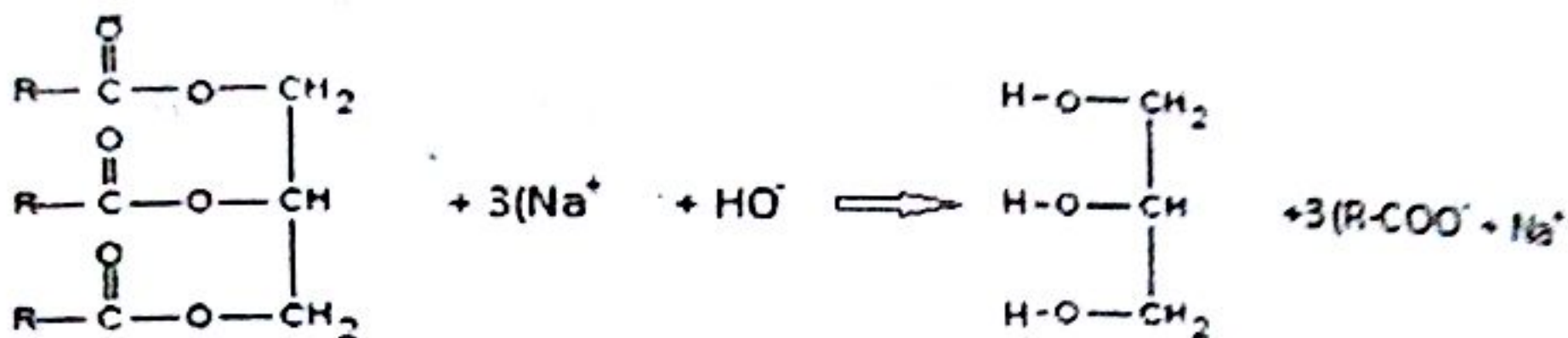
b) Pour augmenter le rendement sans modifier les réactifs on peut utiliser un excès d'acide éthanóique ou extraire l'eau formée.

c) On peut remplacer l'acide éthanóique par le chlorure d'acide ou par l'anhydride éthanóique.

2.1 F.S.D d'un corps gras :



2.2



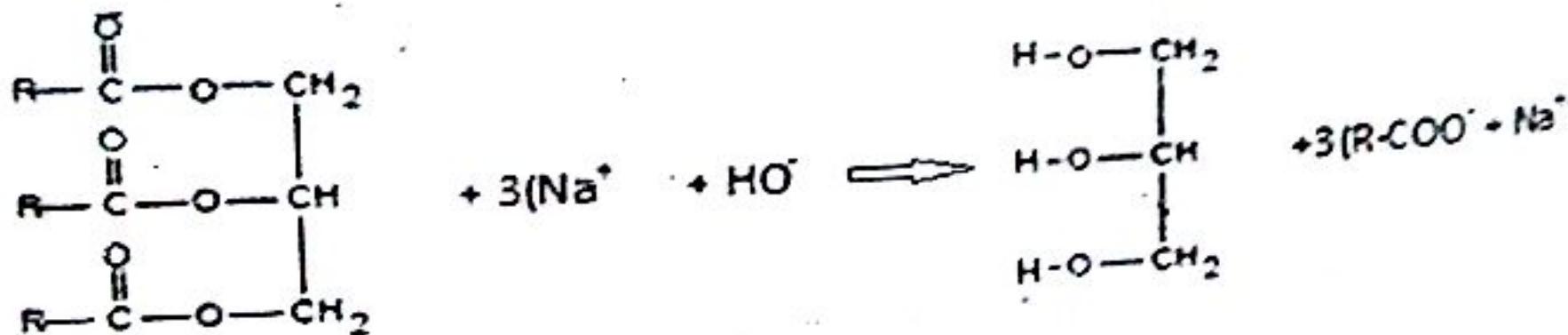
2.3 la réaction est lente mais totale

3. Le savon est de couleur mauve, cette coloration est due au jaune d'alizarine. On déduit de la couleur de l'indicateur coloré que le savon formé est très basique, son pH est supérieur à 12. Lors de la fabrication du savon, on a utilisé un excès de soude. Le savon contient encore de la soude. Il serait corrosif.

Exercice 47

1.1 Saponification d'un ester

1.2

1.4.b. Masse maximale = $1,332 \cdot 10^6 \text{ g} = 1,3 \text{ t}$.

1.4. c. Rendement : 75%

CORRIGE CINETIQUE CHIMIQUE

Exercice 11

1.a. Un oxydant est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

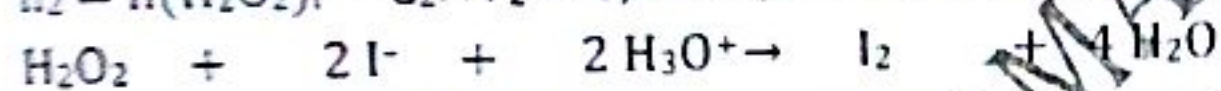
Un réducteur est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

1.b. Couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: réduction de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Couple I_2/I^- : oxydation des ions iodure $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

2.a. $n_1 = n(\text{I}^-)_i = C_1 \times V_1 = 0,10 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \text{ mmol}$

$n_2 = n(\text{H}_2\text{O}_2)_i = C_2 \times V_2 = 0,10 \times 2,0 \cdot 10^{-3} = 0,20 \text{ mmol}$



$\frac{1}{2} n(\text{I}^-)_i \neq n(\text{H}_2\text{O}_2)_i$, donc les réactifs ne sont pas dans les conditions stœchiométriques

2.b $[\text{I}_2]_{\text{th}} = \frac{0,20}{30} = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3.a Composition à $t=300 \text{ s}$: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,11 \text{ mmol}$; $n(\text{I}^-) = 1,8 \text{ mmol}$;

$n(\text{I}_2) = 0,09 \text{ mmol}$; H_3O^+ et H_2O sont en excès.

3.b. La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps. Le facteur cinétique responsable de cette diminution est la concentration des réactifs (qui diminue au cours du temps).

3.c $t_{1/2} = 3 \cdot 10^2 \text{ s}$

Exercice 13

1) mode opératoire à suivre : $V_o = \frac{C_s V_s}{C_o} = 21,8 \text{ mL}$. Prélever 21,8 ml de la solution commerciale

2) Le platine solide plonge dans un liquide donc la catalyse avec le platine est qualifiée d'hétérogène.

3) $C_o = \frac{10 \times \text{pourcentage massique} \times \text{densité}}{\text{masse molaire}} = 0,918 \text{ mol.L}^{-1}$ ce qu'il fallait vérifier.

4) Relation $[H_2O_2] = 0,1 - 1,64.V_{O_2}$ V_{O_2} en litres.

5) Définition et détermination expérimentale de la vitesse volumique instantanée de disparition.

6) La vitesse est maximale à $t=0$. $V_{S1} = 2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_{S2} = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

7) Le facteur cinétique qui détermine l'évolution de la vitesse est la concentration des réactifs.

8) Temps de demi-réaction : $c(S_1) \approx 40 \text{ s}$; $c(S_2) \approx 15 \text{ s}$. la catalase permet une décontamination beaucoup plus rapide que le platine.

Exercice 14

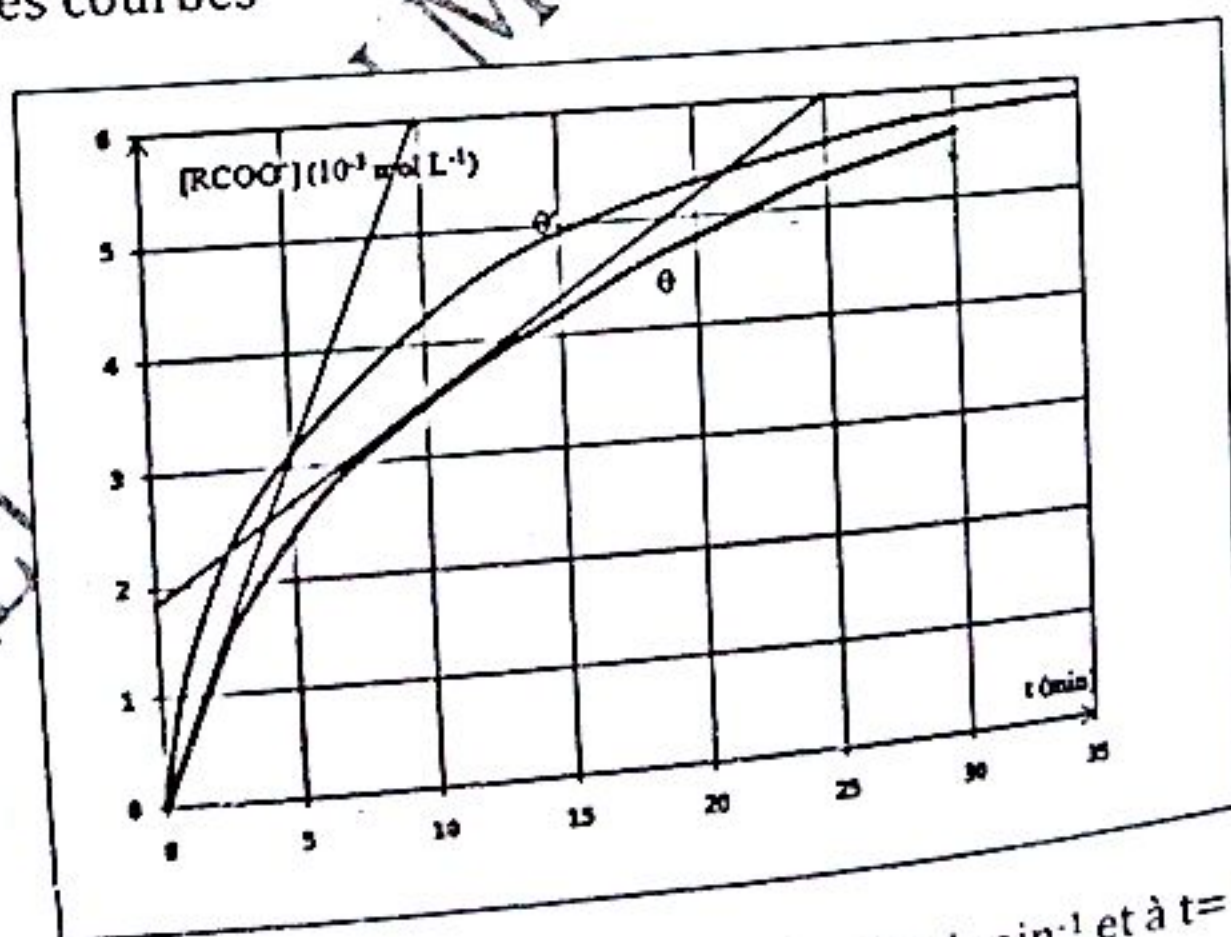
1. Cette réaction chimique est appelée saponification. Caractéristiques : elle est lente et totale.

2. Équation - bilan de la réaction : $\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$

3. $[\text{R-COO}^-]_t = [\text{OH}^-]_{t_0} - [\text{OH}^-]_t$ or $[\text{OH}^-]_{t_0} = \frac{C.V}{2}$ et $[\text{OH}^-]_t = 10^{\text{pH}-14}$

$$\text{Donc } [\text{R-COO}^-]_t = \frac{C.V}{2} - 10^{\text{pH}-14}$$

4. Tracé des courbes



5. Vitesses volumiques : à $t=0$, $v_0 = 6.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ et à $t=10 \text{ min}$,

La vitesse v diminue au cours du temps car les concentrations molaires des réactifs diminuent.

Exercice 15

$V = 35 \text{ mL}$; $\rho = 11,25 \text{ g/L}$; $t = 17^\circ \text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$

1. Concentration initiale de chlorure de benzène diazonium: $C_0 = \frac{n_0}{V}$ avec

$$m_0 = \frac{m}{M} \text{ et } m_0 = \rho V$$

$$\text{Soit } C_0 = \frac{\rho}{M} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2. n est le nombre de mole de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ qui a réagi à la date t soit

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}] = \frac{n_0 - n}{V} = \frac{n_0}{V} - \frac{n}{V} = C_0 - \frac{C_0 n}{C_0 V} = C_0 \left(1 - \frac{n}{C_0 V}\right) = C_0 (1 - x)$$

n est aussi le nombre de mole de N_2 formé à la date t : $n = \frac{pV_m}{RT}$ avec $V_m = \frac{RT}{P}$

$$\text{donc } \frac{1}{C_0 V V_m} = \frac{P}{C_0 V RT} \approx 15 \text{ alors } [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}] = C_0 (1 - 15x)$$

3a. le temps de demi-réaction τ est la date à laquelle la moitié du nombre de mole initial de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ a réagi. A cette date, il reste $\frac{n_0}{2}$ mol de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ qui n'a

$$\text{pas réagi soit : } [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_\tau = \frac{C_0}{2} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

En utilisant le graphe, on trouve $\tau \approx 465 \text{ s}$.

$$3b: \text{A la date } \tau \text{ on a : } x = \frac{C_0 V V_m}{2} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

3c. La vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzène diazonium est

$$v = -\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]}{dt}$$

$$v_1 = 6,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.s}; \quad t_2 = 0,25 \text{ h} = (0,25) \cdot (3600) = 900 \text{ s}$$

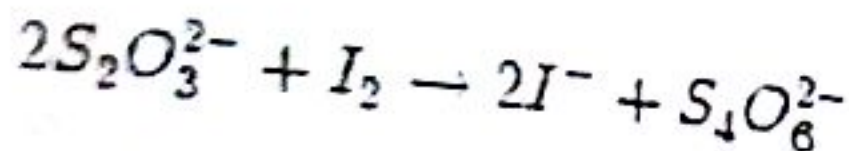
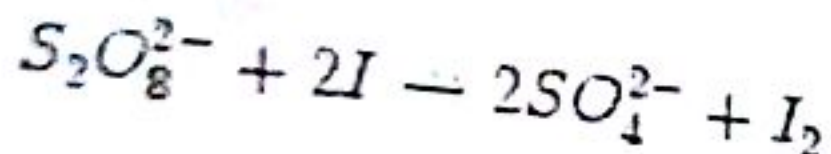
$$v_2 = 5,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.s}$$

3d. La variation de vitesse entre t_1 et t_2 est expliquée par la diminution du nombre de mole de réactif au cours du temps.

3e. A la fin de la réaction, on obtient n_0 mol de N_2 soit: $x = n_0 \cdot V_m = 6,66 \cdot 10^{-2} \text{ L}$

Exercice 18

1.



$n = n(I_2)$ formé dans la réaction (I) ; or $n(I_2)$ formé dans la réaction (I) est connu à partir du nombre de $n(S_2O_3^{2-})$ disparu dans la réaction (II) alors

$$\frac{n(I_2)}{1} = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} \Rightarrow n(I_2) = \frac{C_2 V_2}{2}$$

2. vitesse de formation de I_2

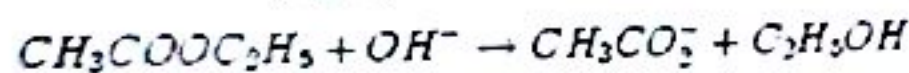
A $t=200s$ $v \approx 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$ et à $t=1000s$ $v \approx 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$; la vitesse diminue au cours du temps.

Le facteur cinétique responsable est la concentration du réactif $S_2O_8^{2-}$.

3. quand la réaction tend vers l'infini, $n(I_2) = n(S_2O_8^{2-})_i = CV = 10^{-2} \text{ mol}$.

Exercice 19

1. Expression de la concentration de l'alcool

à $t=0$ $C_0 V$ $C_0 V$ 0 0à t $(C_0 - y)V$ $(C_0 - y)V$ yV yV

avec $y = [C_2H_5OH]$; dosage $\Rightarrow n(OH^-) = CaVa \Leftrightarrow (5 \cdot 10^{-2} - y)V = Ca \cdot x \cdot 10^{-3} \Rightarrow$

$$[C_2H_5OH] = 10^{-3}(50 - x)$$

3. La vitesse est maximale à l'instant $t=0$ car la concentration des réactifs est maximale à cette date.

4. Le temps de demi réaction est le temps au bout duquel la moitié de l'alcool s'est formé c-à-d

$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ s'est formé, ce qui correspond à $t = 15 \text{ min}$.

5. Vitesse moyenne entre les instants 9 min et 15 min est :

$$v_{\text{moy}} = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.$$

6. Le volume x à 50°C doit être inférieur au volume x à 30°C , car la température étant un facteur cinétique, à 50°C il restera moins de base, donc il faudra moins d'acide.

Exercice 24

1. Quantités de matière initiales des réactifs :

$$n(2K^+, S_2O_8^{2-}) = n_1 = C_1 V_1 = 0,02 \times 0,5 = 0,01 \text{ mol};$$

$$n(K^+, I^-) = n_2 = C_2 V_2 = 0,003 \times 0,5 = 0,0015 \text{ mol}.$$

D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation bilan de la réaction, 1 mol d'ions peroxodisulfate réagit avec 2 mol d'ions iodure donc il faudrait 0,02 mol d'ions iodure pour faire disparaître tous les ions peroxodisulfate or nous disposons de 0,0015 mol d'ions iodure qui est inférieur à 0,02 mol donc l'ion iodure est le réactif limitant.

2. Concentration finale en diiode.

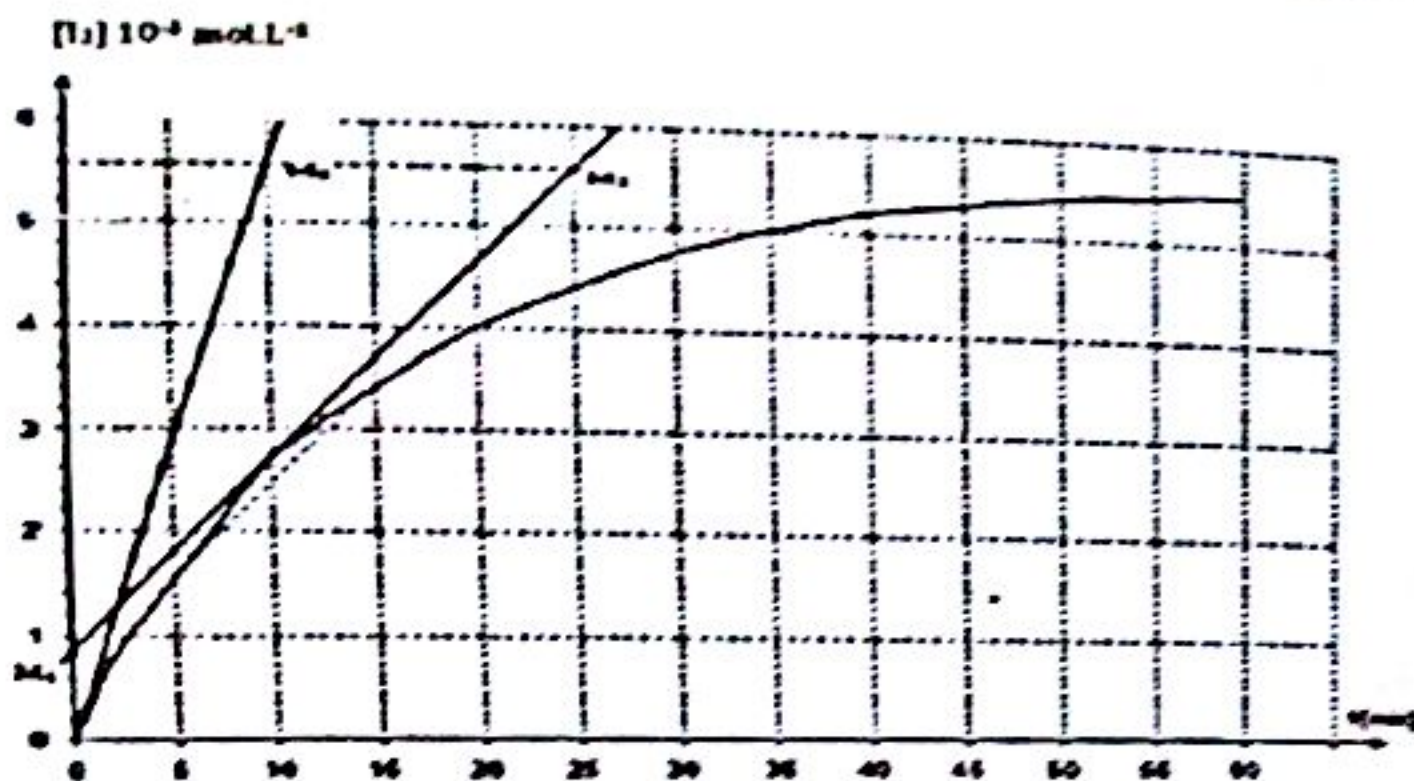
A la fin de la réaction la quantité de matière de diiode est égale à la moitié de la quantité de matière initiale d'ions iodure :

$$n(I_2)_f = \frac{n_2}{2} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

$$3. t \text{ tend vers l'infini donc } [I_2] \rightarrow \alpha = \frac{n(I_2)_f}{V_f} = \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{0,5 + 0,5} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

4. a. La vitesse volumique instantanée de formation du diiode est $v(I_2) = \frac{d[I_2]}{dt}$

c. graphe $[I_2] = f(t)$



d. détermination graphique de la vitesse volumique instantanée de diiode :

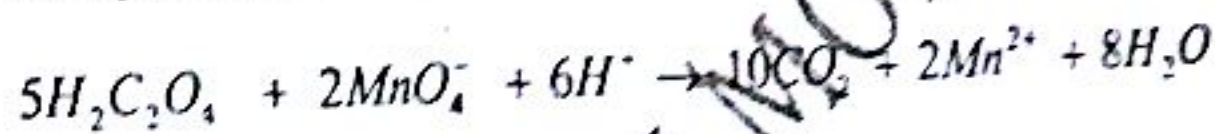
10) A $t = 0$: $V(I_2)_{10} \approx 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \approx 9,33 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

11) A $t = 10 \text{ min}$: $V(I_2)_{10} \approx 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \approx 3,33 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k = 3,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Exercice 25

1. Equation bilan



2. Concentration C_r

$$C_r V_s = C_r V_r \Rightarrow C_r = \frac{C_r V_r}{V_s} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. La quantité de matière d'ions permanganate MnO_4^- contenue dans un volume de 1 mL de la solution de permanganate de potassium : $n_0 = C_0 V_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

4. n est la quantité de matière d'ions permanganate qu'il faut utiliser pour oxyder entièrement la quantité de matière n_2 d'acide oxalique initial.

La relation de proportionnalité donne : $\frac{n_1}{2} = \frac{n_2}{5} \Leftrightarrow \frac{C_0 V_0}{2} = \frac{C_r V_r}{5}$

V_m est le volume maximal de la solution de permanganate de potassium qu'il faut utiliser pour oxyder entièrement l'acide oxalique présent dans la solution S.

D'où $V_m = 8 \text{ mL}$

Le nombre maximal x de prélèvements de la solution de permanganate de potassium à effectuer est : $x = 8$ prélèvements

5. a. Explication des calculs qui ont permis de dresser le tableau à partir des mesures effectuées.

En partant de l'équation bilan de la réaction, on constate qu'à chaque date t , la quantité de matière de MnO_4^- est égale à celle de Mn^{2+} donc à la date $t_0 = 0$ on a $n_0(\text{Mn}^{2+}) = 0$, à la date $t_1 = \Delta t_1$, on a $n_1(\text{Mn}^{2+}) = n_0(\text{Mn}^{2+}) + C_0 V_0$;

à la date $t_2 = \Delta t_1 + \Delta t_2$ on a $n_2(\text{Mn}^{2+}) = n_0(\text{Mn}^{2+}) + C_0 V_0 + C_0 V_0 = n_1(\text{Mn}^{2+}) + C_0 V_0$, $n(\text{Mn}^{2+})$ est donc une suite arithmétique dont le premier terme est 0 et la raison $C_0 V_0$.

A la date $t_n = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \dots + \Delta t_n$, on a : $n(\text{Mn}^{2+}) = n C_0 V_0 = 2 \cdot 10^{-5} \cdot n$

Exemple : À la date $t_7 = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \dots + \Delta t_7 = 268 \text{ s}$ on a alors :

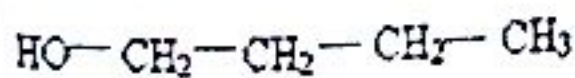
$$n_7(\text{Mn}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-5} \times 7 = 14 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

5.e. La vitesse augmente de la date $t = 0$ à la date $t = 200 \text{ s}$ ensuite elle diminue jusqu'à la fin de la réaction.

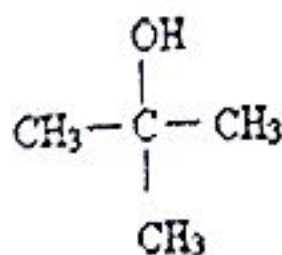
Cette augmentation de la vitesse entre 0 et 200s est due à la présence des ions Mn^{2+} qui « auto catalysent » la réaction et la diminution de la vitesse à partir de 200s est due à la diminution de la quantité de matière des réactifs.

Exercice 28

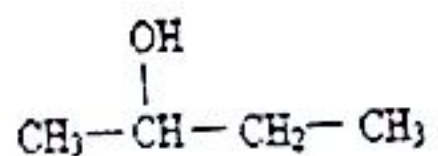
1.a. Formule semi-développée de chacun des composés :



butan-1-ol (alcool primaire)



méthylpropan-2-ol
(alcool tertiaire)



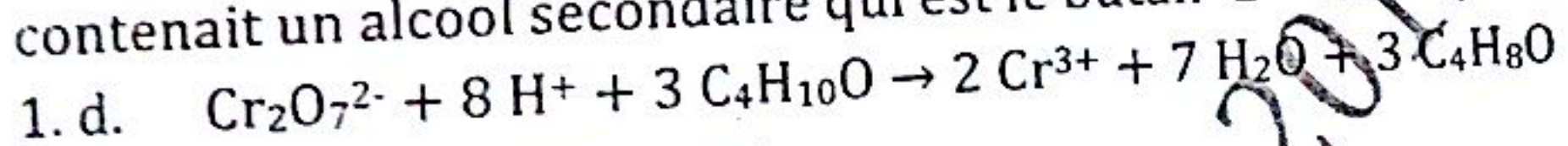
butan-2-ol
(alcool secondaire)

1.b.

La couleur orange de la solution du flacon (a) montre que les ions dichromate n'ont pas réagi. Ce flacon contient un alcool qui ne réagit pas avec le dichromate de potassium en milieu acide donc l'alcool du flacon (a) est un alcool tertiaire : il s'agit du méthylpropan - 2 - ol.

1.c. Les vapeurs venant des produits du flacon (c) réagissent avec la liqueur de Fehling donc un aldéhyde fait partie des produits de la réaction du flacon (c). Cet aldéhyde ne peut provenir que de l'oxydation d'un alcool primaire donc le butan-1 - ol est dans le flacon (c).

Les vapeurs venant des produits du flacon (b) ne réagissent pas avec la liqueur de Fehling donc c'est une cétone qui est un produit de l'oxydation de l'alcool contenu dans le flacon (b). Ce constat confirme que le flacon (b) contenait un alcool secondaire qui est le butan-2 - ol.



2.a. graphiquement $t_0 \approx 32,5 \text{ h}$.

2.b. $V_{0(\text{II})} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \approx 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$; $V_{0(\text{III})} \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \approx 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

2.c. Expériences I et II : température est le facteur cinétique ;

Expériences II et III : catalyseur est le facteur cinétique ;

Expériences II et IV : concentration de l'alcool est le facteur cinétique.



EDITEURS :

Momar Diop : 77 649 07 87

Babacar Diouf : 77 552 38 38

Matalibé Sow : 77 509 15 49

DISTRIBUTEUR :

Librairie MOUHAMED Marché Ndiarème
Route du Lycée Seydina Limamou Laye Guédiawaye

Tél. : 70 734 44 44 / 77 651 28 83

Email : mzojoop@hotmail.com