



SERIE D'EXERCICES SUR C1 : LES ALCOOLS

EXERCICE 1:

L'objectif de cet exercice est de vérifier la règle de MARKOVNIKOV appliquée à l'hydratation d'un alcène. Cette règle stipule que lors de l'hydratation d'un alcène dissymétrique, l'alcool prépondérant est obtenu lorsque l'hydrogène de l'eau se fixe sur le carbone le plus hydrogéné de la double liaison.

1/ La combustion complète d'un volume $V = 0,24$ L d'un hydrocarbure gazeux (A) de formule générale C_xH_y a nécessité un volume $V_1 = 1,44$ L de dioxygène. La masse molaire moléculaire de cet hydrocarbure est $M = 56$ g/mol.

Les volumes des gaz sont mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

1-1/ Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion complète de cet hydrocarbure.

1-2/ Montrer que sa formule brute s'écrit C_4H_8 .

1-3/ Sachant que l'hydrocarbure étudié (A) est un alcène ramifié, donner sa formule semi-développée et son nom.

2/ L'hydratation d'une masse $m = 5,6$ g de l'alcène (A) conduit à la formation de deux alcools isomères (A_1) et (A_2).

Ecrire les formules semi-développées de (A_1) et (A_2) puis donner leurs noms, sachant que l'isomère (A_1) est le produit majoritaire.

3/ On réalise l'oxydation ménagée du mélange contenant toutes les quantités de (A_1) et (A_2) dans un excès d'ions dichromates. On obtient un seul produit (B).

3-1/ Dire pourquoi on obtient un seul produit (B).

Donner sa formule semi-développée et son nom.

3-2/ Ecrire en fonction des formules brutes l'équation bilan de la réaction redox qui a eu lieu.

4/ Par un procédé approprié, (B) est isolé puis pesé sa masse est $m_B = 0,44$ g.

4-1/ Calculer le nombre de mole n_B du produit B formé.

4-2/ En tenant compte de la quantité initiale d'alcène hydraté, calculer les pourcentages molaires de (A_1) et (A_2).

4-3/ Ces pourcentages sont-ils en accord avec la règle de MARKOVNIKOV ? Justifier votre réponse.

Donnée: $M(C) = 12\text{g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16\text{g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1\text{g.mol}^{-1}$; Couple redox: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

EXERCICE 2:

1/ Un alcool a pour formule $C_nH_{2n+2}O$. On réalise l'oxydation ménagée de 1, 48g de l'un des isomères, de classe (I), 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 $C_b = 10^{-1}$ mol. L^{-1} . L'équivalence acido-basique est atteinte lorsque le volume d'hydroxyde sodium versé est de 20ml.

a/ Montrer que la formule brute de l'alcool est $C_4H_{10}O$.

b/ Ecrire les formules semi développées et les possibles de l'alcool traiter par la solution de dichromate de potassium.

c/ Ecrire les formules semi développées et les noms des autres alcools isomères de formules brutes $C_4H_{10}O$. Préciser la classe de chaque alcool.

2/ La déshydratation des différents isomères notés A, B, C, D en présence d'alumine Al_2O_3 à 350°C a donné les résultats suivants:

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

De plus une solution acidifiée de dichromate de potassium est sans action sur A.

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 conduit à un alcène.

b/ On réalise l'oxydation ménagée de D par un excès de dichromate de potassium en milieu acide. D s'oxyde pour donner le composé K.

Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui s'effectue entre D et le dichromate de potassium.

c/ Ecrire l'équation de la réaction de K avec A. Quelles sont ses caractéristiques ? Nommer le produit organique obtenu.

EXERCICE 3:

Les alcools sont utilisés comme intermédiaires ou comme **solvants dans diverses industries : textile, matières colorantes et chimie en général, détergents, parfums, agroalimentaire, produits cosmétiques, peintures et vernis.**

Un groupe d'élèves de terminale scientifique se propose de déterminer la formule d'un alcool A de brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ et de faire son identification à partir de quelques-unes de ses propriétés.

Pour cela ils effectuent la combustion complète d'une masse m du composé A. La combustion produit une masse $m_1 = 22$ g de dioxyde de carbone, une masse $m_2 = 10,8$ g d'eau et a nécessité un volume de 18 L de dioxygène (volume mesuré dans les conditions où le volume molaire vaut $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$).

1.
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion de A.
 - b) Montrer que la formule brute de A est $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.
 - c) Donner les formules semi-développées et les noms et classes des isomères possibles de A sachant que sa chaîne carbonée est ramifiée.
2. L'oxydation d'une masse $m = 8,8$ g de A par une solution acidifiée de dichromate de potassium de concentration molaire $C = 0,05 \text{ mol/L}$ produit un acide carboxylique B. L'atome de carbone lié au groupe carboxyle porte trois groupes méthyle.
 - a) Donner les formules semi-développées et les noms des composés A et B.
 - b) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
 - c) Déterminer le volume de la solution de dichromate de potassium nécessaire à l'oxydation de la masse m de A.
3. On fait réagir l'acide B et l'éthanol.
 - a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
 - b) Nommer le produit organique formé.
 - c) Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

4. On mélange maintenant 0,25 mol du composé B avec 11,5 g d'éthanol. On ajoute à ce mélange quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on le chauffe.
- Quel rôle joue l'acide dans ce mélange ?
 - Pourquoi chauffe-t-on le mélange ?
 - Calculer la masse d'ester formée. On rappelle que pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool 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.
 - En réalité, on a obtenu 6,76 g d'ester. Calculer le rendement de la réaction.

EXERCICE 4:

Pour sa création au printemps 2006 un illustre parfumeur décide d'utiliser l'odeur de pomme et celle de la banane, effluves de son nouveau parfum. Mais pour des raisons économiques il choisit d'utiliser l'arôme naturel de banane pour synthétiser la molécule. Une des molécules présentes dans l'arôme naturel de banane est un ester E obtenu par action d'un acide carboxylique sur un alcool.

I/ Synthèse de l'alcool:

1/ On considère un hydrocarbure A à chaîne ouverte qui contient en masse 85,7% de carbone et de masse molaire moléculaire $M = 70 \text{ g/mol}$

a/ Trouver la formule brute du composé A.

b/ En déduire toutes les formules semi-développées possibles du composé A.

2/ On réalise l'hydratation de A en présence d'acide sulfurique, ce qui entraîne la formation d'un composé B.

a/ Sachant que la molécule de B est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les formules semi-développées possibles de B et les nommer.

b/ Afin de déterminer la formule semi-développée exacte de B, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide. La solution oxydante étant en défaut on, obtient un composé C qui donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine et un précipité rouge avec la liqueur de Fehling.

► Qu'appelle-t-on oxydation ménagée?

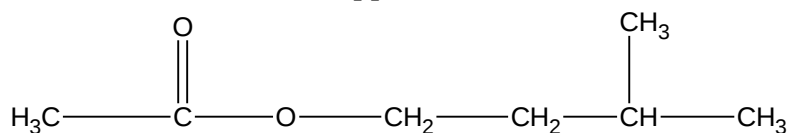
► Quelle est la classe de B et la fonction chimique de C ?

► Quelles sont les formules semi-développées possibles pour B et C ? *

► En utilisant les formules brutes de B et C, écrire les équations-bilan des réactions permettant de passer de B à C par action du dichromate de potassium. On donne : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$

II/ Synthèse de l'Ester:

L'ester E à odeur de banane se nomme éthanoate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle, en nomenclature officielle. Sa formule semi-développée est:



1/ Quelles sont les formules semi-développées exactes de B, C, A et de l'acide carboxylique D.

2/ Avant de se lancer dans une production à grande échelle, le parfumeur décide de réaliser l'expérience. Pour cela, il introduit dans un erlenmeyer 1,00 mol de l'acide D et 1,00 mol d'alcool isoamylique B. Le mélange est maintenu à température constante.

a/ Ecrire l'équation bilan de la réaction et donner ses caractéristiques.

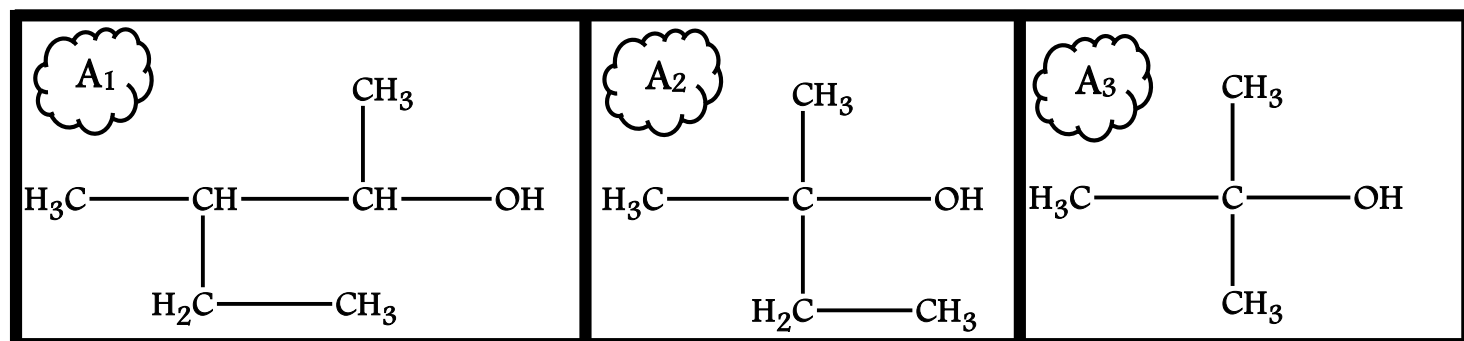
b/ Quelle serait la quantité de matière d'ester formé si la réaction était totale?

c/ L'expérience donne 84,5g d'ester à l'équilibre. Calculer le rendement de cette réaction si la réaction était totale.

d/ Déterminer la nature et la formule semi développée des différents composés A', B', C' et E'. Nommer les produits chimiques correspondants.

EXERCICE 5:

1-1/ On dispose de trois alcools A₁ ; A₂ et A₃ de formules semi développées respectives :



Donner le nom de chaque alcool.

1-2/ On réalise l'oxydation ménagée de l'un des alcools précédents par une solution acidifiée de dichromate de potassium (2K^+ ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Le produit formé donne avec la D.N.P.H un précipité jaune et est sans effet avec le réactif de Schiff.

1-2-1/ Préciser, en le justifiant, l'alcool utilisé parmi ces trois alcools.

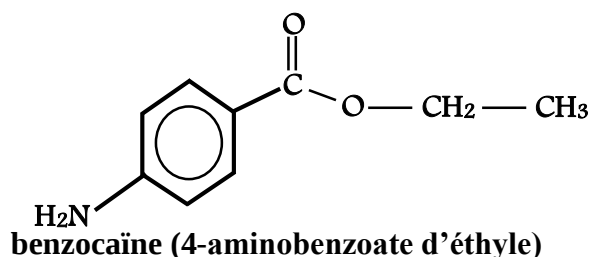
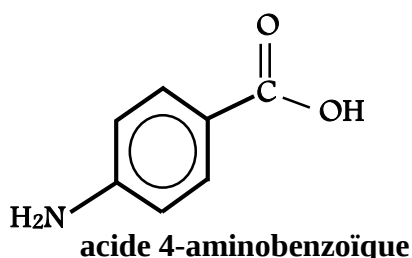
1-2-2/ Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction à partir des formules brutes.

1-3/ La déshydratation intramoléculaire de l'un des alcools précédents donne un seul composé C.

1-3-1/ Préciser, en le justifiant, l'alcool utilisé.

1-3-2/ Donner la formule semi développée, le nom et la famille du composé C.

1-4/ La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est utilisée en médecine comme anesthésique local d'usage externe. Elle est présente dans des crèmes pour le traitement des coups de soleil, mais on le trouve aussi dans de nombreuses autres préparations: pastilles contre les maux de gorge, produits contre les douleurs dentaires... La synthèse de la benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) se fait à partir de l'acide 4-aminobenzoïque et de l'éthanol.



1-4-1/ Recopier la formule de la benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) et encadrer le groupe fonctionnel caractéristique des esters.

1-4-2/ Ecrire l'équation bilan de la réaction de synthèse de la benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle).

1-4-3/ Dans un ballon de 100 mL, on introduit une masse $m_1 = 1,83$ g d'acide 4-aminobenzoïque, solide constitué de cristaux blancs et un volume $V_2 = 1,17$ mL d'éthanol de masse volumique $\rho_2 = 789$ kg.m⁻³. On ajoute ensuite peu à peu quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide sulfurique puis on chauffe à reflux le mélange.

Au bout d'une durée Δt , on récupère une masse $m = 2,2$ g de la benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle).

1-4-3-1/ Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction ? Pourquoi chauffe-t-on le mélange ?

1-4-3-2/ Calculer le pourcentage d'alcool estérifié ? **M (Acide 4-aminobenzoïque) = 137 g.mol⁻¹**