

ALCOOLS

Exercice 1

Contexte : Réaction de combustion complète d'un alcool.

Support :

[1.] La combustion complète par le dioxygène de 0,1 mol d'un alcool saturé A donne 8,96L de dioxyde de carbone et de l'eau. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire d'un gaz est 22,4L/mol.

[2.] On fait réagir le composé A avec le dichromate de potassium en milieu acide.

Consignes :

[1.1.] Ecris l'équation bilan de la réaction de combustion de A.

[1.2.] Trouve la formule brute de l'alcool A.

[1.3.] Donne la formule semi développée de A sachant que sa molécule est chirale.

[2.] Ecris l'équation bilan de la réaction de A avec le dichromate de potassium.

Exercice 2

Contexte : Identification et hydratation d'un alcène

Support :

On donne la composition en masse d'un hydrocarbure :

- Pourcentage de carbone $p_1 = 85,7\%$
- Pourcentage d'hydrogène $p_2 = 14,3\%$
- Sa densité de vapeur a pour valeur $d=2,41$.

Consignes :

[1.] Détermine la formule moléculaire de cet hydrocarbure.

En déduis les formules semi développées et les noms des différents isomères sachant qu'il s'agit d'un alcène.

[2.] Cet alcène ne possède pas de chaîne alkyle ramifiée et son hydratation condition à un alcool de formule brute $C_5H_{12}O$ possédant un atome de carbone asymétrique.

Etablis la formule semi développée de cet alcool. Donne son nom et sa classe. Représente les deux énantiomères.

[3.] Au cours de l'hydratation de l'alcène, il peut se former également un autre alcool, n'ayant pas de carbone asymétrique et capable de donner une cétone par oxydation ménagée. En déduis la formule semi développée et le nom de l'alcène.

Exercice 3

Contexte : Oxydation ménagée d'un alcool

Support :

L'hydrolyse d'un ester (A) de masse molaire 116g/mol, donne de l'acide éthanoïque, ainsi qu'un corps (B) ; ce dernier subit une oxydation par une solution aqueuse acidifiée de dichromate de potassium.

Le changement de couleur de la solution s'accompagne, pour l'essentiel, de formation d'un composé organique (C) qui, en présence de dinitro-2,4phénylhydrazine, donne un précipité jaune ; en outre, (C) réagit à chaud avec la liqueur de Fehling, en donnant un précipité rouge brique.

Consignes :

[1. a.] Précise la fonction du composé (C).

[1. b.] Que peut-on en déduire quant à la fonction du corps (B) ? Donne sa formule brute, ainsi que la(les) formule(s) semi-développée(s) possible(s).

[2.] (B) peut être obtenu par hydratation d'un alcène à chaîne ramifiée montrer que cette dernière indication permet d'identifier sans ambiguïté le corps (B) ; comment le désigne-t-on dans la nomenclature systématique. Ecris la formule semi-développée de l'ester (A).

Exercice 4

Support :

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

Consignes :

[1.] Quelle est la fonction chimique de B ?

[2.] Détermine sa formule brute. Quelles sont les formules semi-développées possibles, donne leurs noms.

[3.] L'oxydation ménagée de B par le bichromate de potassium en milieu acide donne un composé C. Le composé C réagit avec la 2,4-DNPH mais sans action sur le réactif de Schiff.

[a.] Déduis en justifiant, la formule semi-développée de C ; donne le nom de C.

[b.] Ecris l'équation bilan de l'oxydation de B par le bichromate de potassium en milieu acide (réaction entre le couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et le couple C/B).

[4.] Donne les formules semi-développées et les noms de l'alcène A et du composé B.

Exercice 5

Support :

Un composé organique B est constitué uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. La masse molaire de B est 74g/mol. Une analyse quantitative permet de déterminer les pourcentages en masse de carbone et d'hydrogène. $\%C = 64,86$ et $\%H = 13,51$

Consignes :

[1.] Détermine la formule brute de B.

[2.] Écris les formules semi-développées de tous les isomères alcools et les nomme.

[3.] On considère les isomères linéaires dans lesquels on verse quelques gouttes de solution de bichromate de potassium acidifiée.

[a.] Qu'observe-t-on ?

[b.] Donne les formules semi-développées et les noms des composés obtenus.

Exercice 6

Support :

[1.] Un composé organique A de masse molaire $M_A = 88 \text{ g/mol}$ a pour composition centésimale massique : %C = 68,2 ; %O = 18,2 ; %H = 13,6.

[2.] Le composé A est un alcool à chaîne ramifiée. On lui fait subir une oxydation ménagée qui conduit à un composé B. B réagit sur la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) pour donner un précipité jaune de 2,4-dinitrophénylhydrazone.

[3.a.] Montre que cette constatation permet de lever l'ambiguïté précédente.

Consignes :

[1.a.] Détermine la formule brute de l'alcool A.

[1.b.] En déduis toutes les formules semi-développées de A. Précise leurs noms et leurs familles ainsi que leurs classes lorsqu'il s'agira d'un alcool.

[2.a.] Définis une oxydation ménagée.

[2.b.] Écris, dans un cas général, l'équation bilan de B sur la DNPH.

[2.c.] Pourquoi la seule réaction de B sur la DNPH ne suffit-elle pas pour déterminer sans ambiguïté la formule semi-développée de A.

[3.] Le composé B ne réagit pas sur la Liqueur de Fehling.

[3.b.] En déduis les formules semi-développées de A et B.

[3.c.] Calcule les masses de B et de précipité obtenues si on utilisait $m_A = 3,686 \text{ g}$ de A tout en admettant que les réactions sont totales.

Exercice 7

Support :

[1.] On considère un polyol A, à chaîne carbonée saturée, sans cycle, contenant en masse 47,37% de carbone et 42,11% d'oxygène.

[2.] Dans la formule de A, tous les atomes de carbones fonctionnels sont équivalents. L'oxydation ménagée de A par une solution de dichromate de potassium en milieu acide à un composé B qui donne avec la liqueur de Fehling à chaud un précipité rouge brique.

Consignes :

[1.a.] Définis un alcool.

[1.b.] Donne la formule générale d'un diol, d'un triol, puis d'un polyol à chaîne carbonée saturée sans cycle en fonction des nombres x d'atomes de carbone z d'atomes d'oxygène par molécule.

[1.c.] Détermine la formule brute du polyol A sachant que sa masse molaire est $M = 76 \text{ g/mol}$.

[1.d.] Donne les formules semi-développées et noms possibles de A.

[2.a.] Précise la formule semi-développée de B.

[2.b.] Écris les demi-équations électroniques et l'équation bilan de la réaction entre A et l'ion dichrome. Qu'observe-t-on au cours de cette réaction ?

[2.c.] Écris les demi-équations électroniques et l'équation bilan de la réaction de B avec la Liqueur de Fehling.

[2.d.] La masse de précipité brique rouge obtenu étant $m_p = 7,15 \text{ g}$, quelle est la quantité de matière de composé carbonyle caractérisé ? Quel est le volume minimal de solution de dichrome de potassium de concentration $C_0 = 1 \text{ mol/L}$ utilisé ?

Exercice 8

Support :

[1.] La combustion complète de 3,6g d'un composé organique B de formule brute C_xH_yO donne de l'eau et un volume $v = 4,48 \text{ L}$ de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de ce composé est 2,48.

Consignes :

[a.] Donne l'équation de cette combustion.

[b.] Détermine les valeurs de x et de y.

[c.] Quelle est la formule brute du composé ?

[2.] Quelques expériences réalisées avec le composé B ont permis d'établir sa structure. Si on verse quelques gouttes de la substance B dans un tube à essai contenant de la DNPH, on obtient un précipité jaune. Quelles sont les formules semi-développées que l'on peut envisager pour le liquide B ? Indiquer également les noms des produits correspondant à chaque formule.

[3.] Une solution de dichromate de potassium en milieu acide est réduite par le composé B ; à quelle famille de produits organiques B appartient-il ? Indique le (ou les) nom(s) que l'on peut retenir.

[4.] Le composé B est en fait l'isomère à chaîne linéaire, indiquer la formule semi-développée et le nom du corps organique C obtenu dans la réaction de B, avec la solution de dichromate de potassium. Écris l'équation bilan permettant d'obtenir le composé C.

[5.] Le liquide B provient de l'oxydation ménagée d'un alcool A. Précise son nom, sa classe et sa formule semi-développée.

Exercice 9

Contexte : Identification d'un alcool par estérification.

Support :

On hydrate, en présence de l'acide sulfurique, le méthyl-2 propène.

Consignes :

[1.] Montre que l'on peut prévoir théoriquement la formation de deux alcools. Précise le nom et la classe de chacun d'eux.

[2.] En réalité, un seul alcool est essentiellement obtenu. On désire déterminer lequel.

On introduit dans un tube $m_1 = 3,70\text{g}$ de cet alcool et $m_2 = 3\text{g}$ d'acide éthanóique. Le tube est scellé et placé dans un autoclave.

Quelles sont les caractéristiques de la réaction qui se produit ?

[3.] Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis dosé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 2\text{mol/l}$.

Il faut utiliser un volume $v = 23,8\text{cm}^3$ de cette solution pour atteindre le point d'équivalence.

[a.] Quel est le pourcentage en quantité de matière d'alcool estérifié ?

[b.] Quel est cet alcool ?

On indique que la limite d'estérification, pour un mélange équimolaire acide éthanóique-alcool est environ 66% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire, 2 à 10% si l'alcool est tertiaire

Exercice 10

Support

[1.] La combustion complète de m (en g) d'un alcool A de formule $C_nH_{2n+2}O$ donne m_1 (en g) de CO_2 et m_2 (en g) d'eau tel que $\frac{m_1}{m_2} = \frac{11}{6}$

[2.] L'oxydation de A par $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide donne un composé B. B donne un test positif avec le 2,4- DNPH et un test négatif avec le réactif de Tollens.

Consignes :

[1. a.] Ecrire l'équation bilan de la réaction.

[1. b.] Détermine la formule de A.

[1. c.] Donne les F.S.D, nom et classe de tous les alcools ayant la même formule brute de A.

[2. a.] En déduis les F.S.D et noms de A et B.

[b2.] Ecris l'équation bilan de l'oxydation de A.

[2. c.] Quelle masse de $K_2Cr_2O_7$ faut-il pour oxyder 10 g de A ?

On donne : (en g/mol) C : 12 H : 1 O : 16 K : 39 Cr : 52

Exercice 11

Support :

[1.] On introduit $m = 2,7\text{g}$ d'un alcool A dans un tube avec le sodium en excès.

[2.] L'oxydation ménagée de cet alcool A conduit à un mélange de deux produits organiques B et C. B donne avec la 2,4-DNPH un précipité jaune et avec la liqueur de Fehling un précipité rouge brique.

[3.] L'oxydant de la question 2 est une solution acide de dichromate de potassium de concentration $C_0 = 0,1\text{mol/l}$. La masse initiale de A traitée est $m_0 = 3,24\text{g}$.

Consignes :

[1. a.] Montre qu'il se produit une réaction d'oxydoréduction dans ce tube ; écrire l'équation bilan de réaction.

[1. b.] Le volume gazeux formé au cours de la réaction et ramené dans les conditions normales de température et de pression vaut 280mL. Détermine la masse molaire de l'alcool A.

[2. a.] Quelle est la fonction chimique de B ? Quelle est sa masse molaire ?

[2. b.] L'analyse élémentaire quantitative d'un échantillon de B a montré que ce produit contient en masse 79,24% de carbone, 5,56% d'hydrogène et de l'oxygène. Déterminer la formule moléculaire de B et celle de A.

[2. c.] Une méthode appropriée permet de prouver que la molécule de A contient un noyau benzénique. Ecris les formules semi-développées de A, B et C.

[2. d.] Ecris l'équation bilan de la réaction de B avec la liqueur de Fehling.

[3. a.] Ecris les équations d'oxydation de A en B et A en C.

[3. b.] Sachant que 80% de A a été transformée en C et le reste en B, quel volume v_0 de la solution oxydante a-t-il fallu utiliser ?

Exercice 12

Support

L'hydratation d'un alcène A conduit à un seul composé B. Tout autre composé est indécélab

même à l'état de traces. On admettra que la formule semi-développée de A est symétrique par rapport à la double liaison. Ce composé B réagit avec le bichromate de potassium en milieu acide pour donner un composé C. Le composé C, donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophényldrazine, mais ne réagit pas avec le réactif de Schiff. L'analyse de B montre qu'il contient 64,9% en masse de carbone.

Consignes :

1. Quelle est la fonction chimique de C.
2. Quelle est la fonction chimique de B.
3. Détermine la formule semi-développée de A et nommer le.
4. Donne les formules semi-développées et les noms de C et B.
5. Écris l'équation bilan de l'oxydation de B par le bichromate de potassium en milieu acide

Exercice 13

Support

L'analyse d'un composé organique A de formule brute C_xH_yO montre que :

- Le rapport entre la masse d'hydrogène et la masse du carbone qu'il renferme est égal à 0,167.
- Le pourcentage en masse d'oxygène présent dans le composé A est 18,6%.

Consignes :

1. a. Quelle est la formule brute de A.
- b. Quelles sont les formules semi-développées et noms possibles de A ?
2. L'oxydation catalytique de A par une solution acidifiée bichromate de potassium produit un acide carboxylique B. L'atome de carbone lié au groupe carboxyle porte trois groupes méthyles. Donne les formules semi-développées et les noms de A et B.

Exercice 14

Support

L'oxydation ménagée d'un alcool saturé non cyclique A fournit un composé B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH. B fait rosir le réactif de Schiff. Sa masse molaire représente les 94/100 de celle de A.

Consignes :

1. Donne la formule semi-développée et le nom des composés A et B.
2. On ajoute à B, une solution de bichromate de potassium en milieu acide, la solution devient verte et on obtient un composé C.
- a. Donne, en justifiant la formule semi-développée de C.

b. Indique dans la liste suivante, le ou les réactifs qui permettent de caractériser C isolée : liqueur de Fehling, hélianthine, nitrate d'argent ammoniacal, bleu de bromothymol et chlorure de baryum.

Exercice 15

Support

On procède à l'oxydation ménagée d'une masse $m = 2,15\text{g}$ d'un alcool saturé A à l'état d'acide carboxylique avec un rendement de 80%. Tout l'acide formé est dissout dans trois huitièmes de litre d'eau pure. On dose 10ml de cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration égale à $2,9 \cdot 10^{-2}\text{mol/L}$, en présence d'un indicateur coloré convenable. Le virage de cet indicateur a lieu lorsque l'on a versé 18ml de la solution de soude.

Consignes :

1. Donne la masse moléculaire et la formule brute de l'alcool A.
2. Écris la formule semi-développée et donne le nom et la classe de tous les alcools à chaînes ramifiées isomères de l'alcool A.
3. Sachant que tous les atomes d'hydrogène que contient le seul radical lié au carbone fonctionnel appartiennent à des groupes méthyle, écris la formule semi-développée et le nom de l'alcool A.
4. Quels sont le nom et la formule semi-développée de l'acide formé ?

Exercice 16

Support

1. On réalise dans le dioxygène de combustion complète d'un hydrocarbure non cyclique, de formule brute C_nH_{2n} , où n désigne le nombre d'atomes de carbone. La combustion complète d'une mole de l'hydrocarbure produit 72g d'eau.

Consignes :

- a. Écris l'équation bilan de la combustion en fonction de n.
- b. Calcule la valeur de n et donne la formule brute de cet hydrocarbure.
2. On suppose que l'hydrocarbure contient quatre atomes de carbone. Écris les formules semi-développées et les noms des isomères possibles.
3. L'hydratation de l'un des isomères nommés A ne donne qu'un seul produit B.
- a. Quels sont les formules semi-développées et les noms de A et de B.
- b. Écris l'équation bilan de l'hydratation de A.
3. Le corps B est oxydé en milieu acide par le permanganate de potassium. Il se forme un seul produit C.

a. Quelle est la fonction de C ? Donne la formule semi-développée et le nom de C.

b. Propose un test permettant d'identifier C.

c. Écris l'équation bilan du passage de B en C.

Exercice 17

Support

On introduit 2,22g d'un alcool absolu, à chaîne carbonée saturée on cyclique, dans un tube à essais avec un excès de sodium pur.

Consignes :

1. Ecris l'équation bilan de la réaction.

2. Dans les conditions de l'expérience, on a recueilli 360mL de gaz formé au cours de la réaction.

2.1. Calcule la masse molaire de l'alcool et donne sa formule brute.

2.2. Donne les formules semi-développées des isomères possibles de cet alcool.

2.3. Indique, en justifiant, les isomères qui présentent une activité optique. Donne pour les stéréo-isomères correspondants une représentation qui les différencie.

3. L'oxydation ménagée de l'alcool A conduit à un corps B qui réagit avec la 2,4-DNPH et avec le nitrate d'argent ammoniacal. Sachant que l'alcool A a une chaîne carbonée ramifiée, précise sa formule semi-développée et donne son nom. Le volume molaire est 24litres.

Exercice 18

Contexte : Oxydation ménagée des alcools

Support

Un mono alcool A saturé, a une densité de vapeur $d = 2,55$. On verse un échantillon de cet alcool en excès dans un bêcher contenant une solution acide de bichromate de potassium et on observe que le mélange réactionnel passe par de la couleur orange à la couleur verte. Le composé B de l'oxydation de A donne un test positif avec la 2.D.N.P.H ainsi qu'avec la liqueur de Fehling.

Consignes :

1. a. Donne la fonction chimique de A.

1. b. Donne la formule brute de A.

1. c. Donne la classe, la formule semi-développée et le nom de A sachant que sa molécule contient deux groupes méthyle.

1. d. La molécule de A est-elle optiquement active ?

1. e. Donne la formule semi-développée et le nom de B.

2. Lorsqu'on verse une solution d'acide de bichromate de potassium en excès sur A, on obtient le composé C. L'action du chlorure de

Thionyle SOCl_2 sur C donne le composé D. D agit sur une monoamine saturée non cyclique comportant 31.1% d'azote pour donner un produit E.

2. a. Écris les formules semi-développées possibles de l'amine. Nomme-les.

2. b. L'amine utilisée est celle de la classe la plus élevée. Identifie-le.

2. c. Trouve les formules semi-développées et les noms des corps C, D et E.

Exercice 19

Contexte : Hydratation des alcènes. Oxydation ménagée. Estérification.

Support

1. Un alcène de masse molaire $M = 42\text{g/mol}$, subit une hydratation en présence d'un catalyseur.

2. Le plus abondant de ces isomères subit une oxydation ménagée à l'aide une solution de bichromate de potassium en milieu acide.

3. Le moins abondant des isomères A et B réagit avec l'acide éthanoïque.

Consignes :

1. a. Détermine la formule brute, la formule semi-développée et le nom de l'alcène.

1. b. Quels sont les isomères A et B du produit obtenu de cette hydratation.

2. a. Écris l'équation bilan de cette réaction d'oxydoréduction.

2. b. Comment peut-on mettre expérimentalement en évidence la nature du produit obtenu ?

3. a. Écris l'équation bilan de la réaction et préciser ses caractéristiques.

3. b. Par quel(s) dérivé(s) fonctionnel(s) peut-on remplacer l'acide éthanoïque enfin d'avoir une réaction totale.

Exercice 20

Support

Un composé organique A ne contient que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène ; sa masse molaire est 108g/mol. L'étude de ses propriétés indique la présence d'un noyau aromatique et d'une fonction alcool.

Consignes :

1. Détermine la formule brute de A. En déduire sa formule semi développée, son nom et sa classe.

2. On fait réagir A sur du permanganate de potassium en milieu acide ; on obtient alors un produit B qui rosit le réactif de Schiff et qui présente des propriétés réductrices.

Donne la formule semi développée et nom de B.

[3.] Le produit B, laissé à l'air libre, s'oxyde en présence de lumière et donne lentement naissance à un produit blanc cristallisé C.

[a.] Donne la formule semi développée et le nom de C.

[b.] Comment appelle-t-on une réaction qui nécessite de la lumière pour s'échauffer ? Donne un exemple.

Exercice 21

Support

[1.] On introduit $m = 2,7\text{g}$ d'un alcool A dans un tube avec le sodium en excès.

[2.] L'oxydation ménagée de cet alcool A conduit à un mélange de deux produits organiques B et C. B donne avec la 2,4-DNPH un précipité jaune et avec la liqueur de Fehling un précipité rouge brique.

[3.] L'oxydant de la question 2 est une solution acide de dichromate de potassium de concentration $C_0 = 0,1\text{mol/l}$. La masse initiale de A traitée est $m_0 = 3,24\text{g}$.

Consignes :

[1.a.] Montre qu'il se produit une réaction d'oxydoréduction dans ce tube ; écrire l'équation bilan de réaction.

[1.b.] Le volume gazeux formé au cours de la réaction et ramené dans les conditions normales de température et de pression vaut 280mL. Détermine la masse molaire de l'alcool A.

[2.a.] Quelle est la fonction chimique de B ? Quelle est sa masse molaire ?

[2.b.] L'analyse élémentaire quantitative d'un échantillon de B a montré que ce produit contient en masse 79,24% de carbone, 5,56% d'hydrogène et de l'oxygène. Détermine la formule moléculaire de B et celle de A.

[2.c.] Une méthode appropriée permet de prouver que la molécule de A contient un noyau benzénique. Ecris les formules semi développées de A, B et C.

[2.d.] Ecris l'équation bilan de la réaction de B avec la liqueur de Fehling.

[3.a.] Ecris les équations d'oxydation de A en B et A en C.

[3.b.] Sachant que 80% de A a été transformée en C et le reste en B, quel volume V_0 de la solution oxydante a-t-il fallu utiliser ?

Exercice 22

L'objectif de cet exercice est de vérifier la règle de Markovnikov appliquée à l'hydratation d'un alcène dissymétrique.

1. Etude préliminaire

On dispose d'un alcène A, de formule C_nH_{2n} . de masse molaire $M = 56\text{ g/mol}$.

Consignes :

[1.1.] Montre que sa formule brute est C_4H_8 .

[1.2.] L'alcène est ramifié. Donne sa formule semi – développée et son nom.

2. Hydratation de A

On réalise l'hydratation d'une masse $m_1 = 5,6\text{ g}$ de cet alcène A.

Consignes :

[2.1.] Ecris les formules semi – développées des produits susceptible d'être formés.

[2.2.] D'après la règle de Markovnikov, l'un des produits est majoritaire. Soit l'un A_1 (majoritaire) et l'autre A_2 . Précise les composés A_1 et A_2 . Donner leurs noms

3. Oxydation du mélange contenant A_1 et A_2

On réalise l'oxydation du mélange contenant, toutes les quantités de A_1 et A_2 dans un excès d'ion dichromates. On obtient un seul produit d'oxydation B.

Consignes :

[3.1.] Explique pourquoi un seul produit est obtenu.

[3.2.] Ecris sa formule semi - développée et nom.

4. Calcul des proportions de A_1 et de A_2

Par un procédé approprié, on isole B, puis on le pèse et on constate alors que sa masse est $m_B = 0,88\text{g}$.

Consignes :

[4.1.] Calcule le nombre de moles n_B de 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 – il en encore avec la règle de Markovnikov ? Justifier votre réponse.