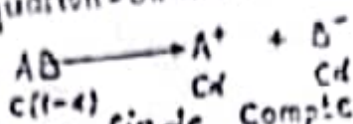


Loi de Raoult : cas des solutions électrolytiques
 Les lois de Raoult énoncées précédemment ne s'appliquent qu'aux solutions non électrolytiques. Dans les solutions électrolytiques, les molécules sont partiellement dissociées. Soit α le coefficient de dissociation de la substance dissoute de concentration C . L'équation-bilan de dissociation peut s'écrire :



La solution contient donc en fin de compte : $C_T = C(1-\alpha) + C\alpha + C\alpha = C(1+\alpha)$

Les lois de Raoult s'écrivent :

$$\Delta t = k \cdot \frac{C(1+\alpha)}{M}$$

La concentration se trouve ainsi multipliée par $(1+\alpha)$

Lois Physiques relatives aux masses molaires :

Mesure de la densité gazeuse

Loi d'Avogadro-Ampère :

la relation $M = 29d$ nécessite

la connaissance de la densité de vapeur d .

La mesure de la densité gazeuse d se fait selon deux méthodes principales :

Méthode de Dumas : On pèse un ballon vide (masse = m_0), puis plein du gaz à l'étude (masse = m_1) et enfin plein d'air (masse = m_2). La densité du gaz est donnée

par la relation :

$$d = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}$$

Méthode de Meyer : Elle s'applique aux liquides très volatils.

La masse m de liquide est vaporisée dans une enceinte remplie d'air et chasse son propre volume d'air dans les mêmes conditions qui sont celles de l'enceinte.

L'air chassé est recueilli dans une éprouvette graduée on lit son volume V et on détermine sa masse m' :

$$m' = \rho_a V \cdot \frac{H-f}{P} \cdot \frac{T_2}{T}$$

La densité par rapport à l'air de la vapeur est donnée par :

$$d = \frac{m}{m'}$$

$$m = \rho_a d V \cdot \frac{H-f}{P} \cdot \frac{T_2}{T}$$

$\rho_a = 1.293 \text{ g/l}$ est la masse volumique de l'air dans les conditions normales.

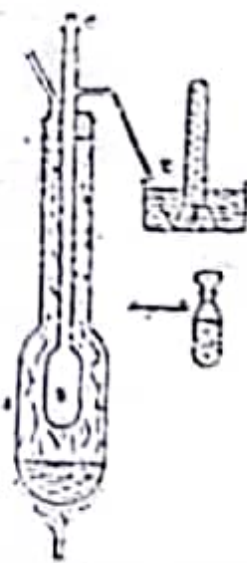


Fig. 1
Appareil de Meyer pour la détermination de la densité d'un vapeur.

Problème 3:

L'analyse nous apprend que le glucose a pour formule $(CH_2O)_n$ ce qui correspond à l'appellation « hydrate de carbone ». D'autre part, pour une solution de 2g de glucose dans 100g d'eau, l'abaissement du point de congélation est $0,2^\circ C$.

Trouver la masse molaire exacte du glucose et sa formule, sachant que la constante cryométrique de l'eau est égale à 1850.

Résolution

Masse molaire et formule du glucose:

L'application de la loi de Raoult donne une valeur approchée de la masse molaire:

$$\Delta t = K \frac{C}{M} \implies M = K \cdot \frac{C}{\Delta t}$$

$$M = K \cdot \frac{C}{\Delta t}$$

$$\text{N: } K = 1850; C = \frac{m_1}{m_2} = \frac{2}{100} = 0,02; \Delta t = 0,2^\circ C$$

$$M = 1850 \cdot \frac{0,02}{0,2} = 185$$

$$M \approx 185 \text{ g/mol}$$

La masse molaire exacte du glucose est:

$$M = (12 + 2 + 16)n = 30n$$

On détermine n par l'égalité:

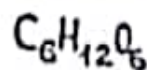
$$M = M \implies 30n = 185 \implies n = \frac{185}{30} \approx 6$$

La masse molaire exacte du glucose est donc:

$$M = 30 \cdot n = 30 \cdot 6 = 180$$

$$M = 180 \text{ g/mol}$$

La formule molaire est:



EXERCICES ET PROBLEMES RESOLUS

Problème 4:

Le glucose est un sucre de formule brute $C_6H_{12}O_6$.
Quels éléments contient-il ?

- On détermine le nom et la position des groupes substituants.

Ces groupes substituants sont des groupes alkyles $-C_nH_{2n+1}$: méthyle ($-CH_3$) ; éthyle ($-C_2H_5$) ; Propyle ($-CH_2-CH_2-CH_3$).

La position de ces substituants est indiquée par un indice, qui est le numéro du carbone de ce substituant. La numérotation de la chaîne principale s'effectue à partir de l'atome de carbone situé en bout de chaîne et le plus proche d'une ramification.

Dans le cas de plusieurs substituants identiques, on utilise les préfixes di, tri...

Les substituants sont prononcés dans l'ordre alphabétique.

Ex: Nommer l'alcane. $\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{\underset{CH_3}{|}{CH}} - \overset{3}{CH_2} - \overset{4}{CH_2} - \overset{5}{\underset{C_2H_5}{|}{CH}} - \overset{6}{CH_2} - \overset{7}{CH_2} - \overset{8}{CH_3}$
éthyl-5 méthyl-2 octane.

3- Combustion des alcanes

De nombreux alcanes sont utilisés comme combustibles industriels ou domestiques. L'équation-bilan de la réaction de combustion s'écrit :



4- Propriétés Caractéristiques

- Les alcanes ne permettent pas de réactions d'addition...
- Les alcanes donnent lieu à des réactions de substitution.

B- Les Alcènes ou Carbures éthyléniques

1- Formule générale:

Les alcènes sont des hydrocarbures insaturés à double liaisons, de formule :



le premier terme de la série est l'éthylène C_2H_4 ou $CH_2=CH_2$

2- Nomenclature.

Les alcènes possèdent une double liaison et une seule. Leur nomen-

Problème 16

On considère un mélange d'hydrocarbures renfermant du benzène et un alcène.

La combustion complète d'une masse $m = 64,2 \text{ g}$ de ce mélange donne $211,2 \text{ g}$ de dioxyde de carbone et $59,4 \text{ g}$ d'eau. D'autre part, l'hydrogénation d'un gramme de ce mélange nécessite 628 cm^3 de dihydrogène (volume mesuré dans les conditions normales).

Déterminer, en moles, la composition du mélange initial, ainsi que la nature de l'alcène.

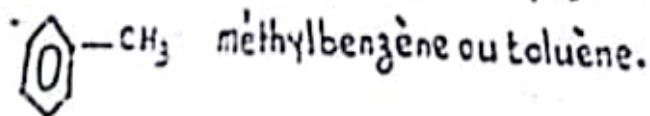
Rép: 0,5 mole de benzène et 0,3 mole de l'alcène de formule C_6H_{12} (hexène ou l'un de ses isomères).

Problème 17

La combustion complète de 92 ml d'un hydrocarbure liquide de masse volumique $\rho = 0,866 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ donne un volume de 295 cm^3 de dioxyde de carbone, mesuré dans les conditions normales.

1. Déterminer sa composition massique en carbone et hydrogène.
2. Cet hydrocarbure de masse molaire 92 g/mol possède un noyau benzénique. Déterminer sa formule brute et formule développée. Nommer-le.

Rép: 1/ $\text{C}\% = 91,4$; $\text{H}\% = 8,6$; 2/ C_7H_8 ou $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$



Problème 18

L'analyse du benzène a donné comme composition centésimale:

$$\text{C}\% = 92,31 \text{ et } \text{H}\% = 7,69.$$

1. Dédurre de ces résultats les formules possibles du benzène.
2. Parmi ces formules, déterminer celle qui convient d'adopter, sachant que la densité de vapeur du benzène est 2,71.

Le pourcentage d'alcool non transformé est donc:

$$\% C_2H_5OH = \frac{m_1 \cdot 100}{m_0} = \frac{6,9 \cdot 100}{32} = 21,57$$

$$\% C_2H_5OH = 21,57\%$$

2^e méthode: Le Pourcentage d'alcool non transformé est la différence

$$\% C_2H_5OH = 100 - (56,87 + 21,56) = 21,57\%$$

Problème: 5

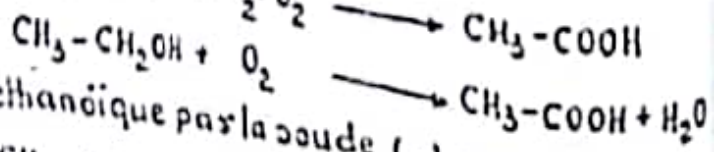
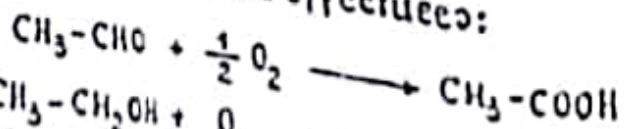
Un mélange d'éthanol et d'éthanal pèse 80 grammes. On le traite de manière à en obtenir l'oxydation complète (sans toutefois provoquer la rupture des molécules.). On isole complètement le produit obtenu. On prélève le dixième en masse de ce produit; on le dissout dans l'eau et on complète à 100 cm³. On prend alors 10 cm³ de cette solution étendue, on ajoute du tournesol, et on verse peu à peu jusqu'à virage une solution normale de soude. Il a fallu employer 17,5 cm³ de cette solution titrée. Déterminer les quantités des deux corps existants dans le mélange primitif.

Rép: 11 g et 69 g.

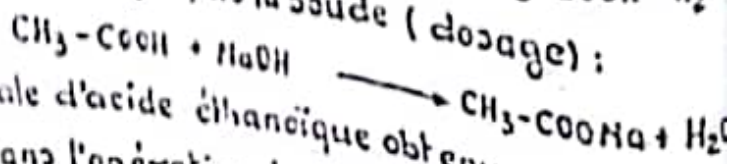
Résolution

Calcul des quantités d'éthanal et d'éthanol dans le mélange Primitif:

Ecrivons les équations des réactions effectuées:

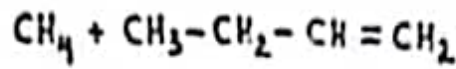
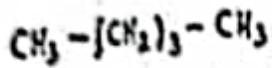
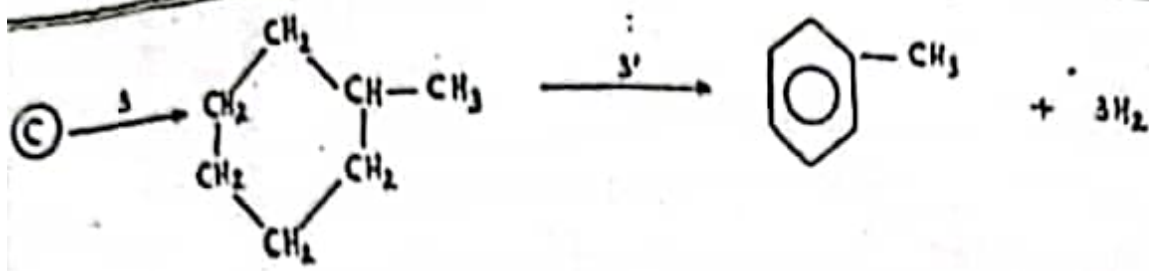


Neutralisation de l'acide éthanoïque par la soude (dosage):



Déterminons la masse totale d'acide éthanoïque obtenu.

- Calcul de la masse m_1 dans l'opération de dosage.



Quelles sont les réactions de Craquage, de reformage?

3/ La réaction (2) a été obtenue lors d'un craquage catalytique à 500°C sous pression de 1 bar, en présence d'alumine et de silice.

a/ L'hydrocarbure ③ à cette température, est-il liquide ou gazeux?

Pourquoi faut-il utiliser un catalyseur très divisé, qui donne avec ③ et les autres hydrocarbures un « nuage de poussières »?

b/ Donner les noms des espèces obtenues lors de la réaction (2).

c/ Quels sont les objectifs essentiels du Craquage catalytique?

Quels sous-produits importants récupère-t-on?

d/ Pourquoi est-il nécessaire de faire passer les produits de craquage dans une (ou des) tour(s) de distillation?

e/ La réaction (4) résulte d'un vapocraquage. Quel est l'objectif essentiel du Vapocraquage?

f/ Quelle « fraction » résultant de la distillation soumet-on au reformage? Pourquoi?

g/ Quel est le nom officiel de l'alcane obtenu par la réaction (1)? Quel est son nom usuel? En déduire son indice d'octane.

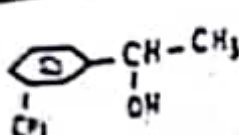
h/ Quelle est la variation d'indice d'octane qui accompagne la réaction (1)?

Donnée: l'indice d'octane de l'octane linéaire est -17.

Résolution

1/ Les carbures sont des alcanes (linéaires ou cycliques).

Le tableau ci-dessous donne les réponses aux questions posées:

Formule	Fonction	nom
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$	alcool	éthanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	aldéhyde	méthyl-2 Propanal
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	cétone	méthyl-2 Propanone-2
	alcool	méthyl-3 phényl-1 éthanol.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	acide carboxylique	acide diéthyl-2,3 Pentanoïque
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	ester	Propanoate de propyle
$\text{H} - \text{C}(=\text{O}) - \text{OC}_2\text{H}_5$	ester	méthanoate d'éthyle
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OC}_2\text{H}_5$	ester	Propanoate d'éthyle

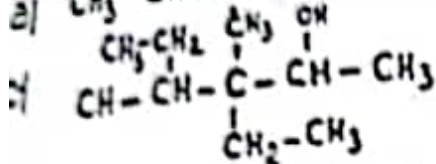
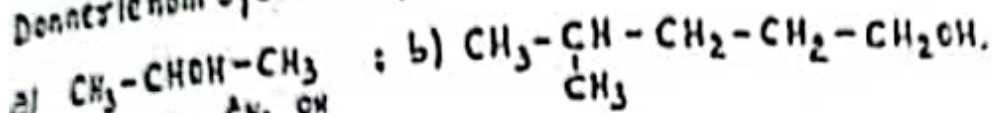
exercice N° 4

l'organigramme suivant représente des réactions chimiques et des produits obtenus à partir du propène. Chaque point indique une réaction chimique. Les flèches partent des réactifs ; elles aboutissent aux produits obtenus. Indiquer dans chaque rectangle de l'organigramme le nom et la formule chimique développée du composé organique correspondant. On rappelle que l'espèce majoritaire obtenue par l'hydratation du propène est l'alcool secondaire.

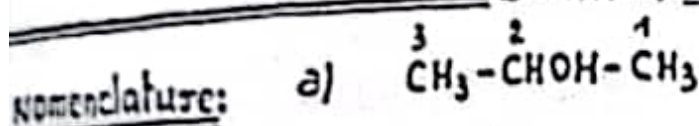
EXERCICES ET PROBLEMES RESOLUS

Exercice N° 1

Donner le nom systématique des composés suivants:



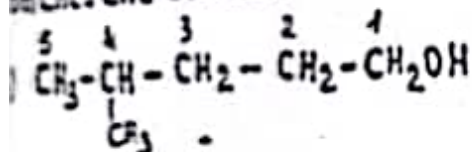
Solution



Cet alcool dérive du propane. Le groupe $-\text{OH}$ est porté par le carbone 2; le

nom cherché est donc:

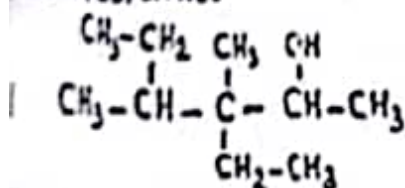
le Propanol-2



La chaîne principale comporte 5 atomes de carbone. Le groupe $-\text{OH}$ est porté par le carbone 1 et il y a une ramification méthyle sur le carbone 4.

Cet alcool est donc:

le méthyl-4 Pentanol-1



La chaîne principale comporte 6 atomes de carbone; le groupe $-\text{OH}$ est porté par le carbone 2 et il y a des ramifications sur les atomes de carbone 3 et 4.

Cet alcool est donc:

l'éthyl-3 diméthyl-3, 4 hexanol-2

Exercice N° 2

Ecrire la formule des alcools suivants:

a) diméthyl-2,2 Propanol-1 ; b) triméthyl-2,3,5 hexanol-2

c) diméthyl-3

CHAPITRE I : CHIMIE ORGANIQUE

Définition la chimie organique est la chimie de tous les Composés Carbone.

I- ANALYSE ELEMENTAIRE ORGANIQUE

1. Analyse qualitative

Elle permet de rechercher la nature de tous les éléments chimiques entrant dans la Constitution de la substance organique.

Un oxydant transforme le Carbone en dioxyde de Carbone CO_2 absorbé par de la potasse (tubes à potasse), et l'hydrogène en eau H_2O absorbée par de l'acide sulfurique (tubes à ponce sulfurique). l'azote éventuel est transformé en gaz ammoniac NH_3 ou en diazote N_2 .

2. Analyse quantitative

Elle permet de déterminer par une série de dosages les proportions en masses suivant lesquelles ces éléments sont combinés

a- Dosage du carbone et de l'hydrogène

En opérant sur une masse m grammes de matière organique, on obtient les quantités massiques de carbone et de l'hydrogène:

$$m_C = \frac{12}{44} \cdot m_{\text{CO}_2}$$

$\Rightarrow$

$$m_C = \frac{3}{11} \cdot m_{\text{CO}_2}$$

$$m_H = \frac{2}{18} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$\Rightarrow$

$$m_H = \frac{1}{9} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}$$

b- Dosage de l'azote

Dosage de l'azote à l'état d'ammoniac (Méthode de Kjeldahl).

La masse d'azote contenue dans m (g) de substance est :

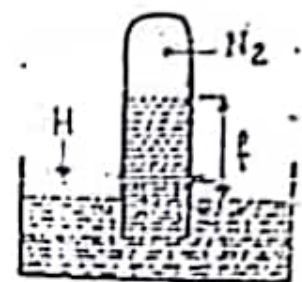
$$m_N = \frac{14}{17} \cdot m_{NH_3}$$

- Dosage de l'azote à l'état libre (Méthode de Dumas).

On recueille l'azote dans une éprouvette graduée retournée sur la cuve à eau. On lit son volume V (cm³) et on note sa Pression P , la température T et la Pression atmosphérique H .

La masse de l'azote est alors donnée par la relation :

$$m_{N_2} = V \cdot \frac{28}{22400} \cdot \frac{H - p}{760} \cdot \frac{T_0}{T}$$



Où p est la pression maximale de la Vapeur d'eau à la température T (H et p en mm de mercure)

C- Dosage de l'oxygène.

L'oxygène éventuel n'est pas dosé directement. On obtient sa quantité par différence :

$$m_O = m_S - (m_C + m_H + m_N)$$

3- Détermination de la formule brute d'un Composé Organique

Cette détermination nécessite la connaissance de la Composition Centésimale du Composé, et d'une part, et celle de sa masse molaire.

1- Détermination de la Composition Centésimale.

On appelle composition centésimale d'une substance, la quantité de chacun de ses éléments dans 100 g de cette substance.

Etant donné les résultats de l'analyse, on en déduit :

$$\%C = \frac{m_C \cdot 100}{m_S}$$

$$\%H = \frac{m_H \cdot 100}{m_S}$$

$$\%N = \frac{m_N \cdot 100}{m_S}$$

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N)$$

b- LOIS PHYSIQUES
RELATIVES AUX MASSES MOLÉCULAIRES

- Loi d'Avogadro-Ampère,

Enoncé: « La masse molaire d'un gaz est proportionnelle à la densité de ce gaz. »

$$d = \frac{M}{29}$$

$\Rightarrow$

$$M = 29d$$

- Loi des gaz parfaits.

Tous les gaz supposés parfaits obéissent à la loi de Clapeyron-Mendeleev:

$$PV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = \frac{m}{PV} RT$$

$$M = \frac{m}{PV} RT$$

1^{re} loi: R ne peut être pris égal à 8,31 que si P est en pascal, V en m³ et T en K.

P est exprimée en atmosphère, V en litre et T en °K, il faut prendre R = 0,082.

d'où

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- Loi de Raoult:

1^{re} loi: « Pour une solution diluée non électrolysable, l'abaissement osmométrique est proportionnel à la concentration C de la solution et inversement proportionnel à la masse molaire du soluté ».

$$\Delta t = K \cdot \frac{C}{M}$$

$\Rightarrow$

$$M = K \frac{C}{\Delta t}$$

où K est appelé Constante cryométrique ou cryoscopique du solvant.

Une solution se caractérise par sa concentration:

$$C = \frac{m_1}{m_2}$$

$\left\{ \begin{array}{l} m_1 = \text{masse du soluté} \\ m_2 = \text{masse du solvant} \end{array} \right.$

2^{de} loi: « Pour une solution diluée non électrolysable, l'élévation ébullioscopique est proportionnelle à la concentration C de la solution et inversement proportionnelle à la masse molaire du soluté ».

$$\Delta t' = K' \cdot \frac{C}{M}$$

$\Rightarrow$

$$M = K' \frac{C}{\Delta t'}$$

Pourcentage d'oxygène: $O\% = 100 - (C\% + H\%) = 100 - (64,84 + 13,50)$

$$O\% = 21,66$$

Formule molaire:

D'après la loi d'Avogadro, la masse molaire approchée de la substance est

$$M = 29d = 29 \cdot 2,55 = 73,95 \approx 74$$

$$M \approx 74 \text{ g/mol}$$

Soit $C_xH_yO_z$ la formule molaire de la substance.

Écrivons qu'il y a proportionnalité entre la composition moléculaire et la composition centésimale:

$$\frac{12x}{C\%} = \frac{y}{H\%} = \frac{16z}{O\%} = \frac{M}{100} = \frac{74}{100}$$

$$x = \frac{74 \cdot 64,84}{1200} = 3,991 \approx 4$$

$$x = 4$$

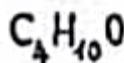
$$y = \frac{74 \cdot 13,50}{100} = 9,99 \approx 10$$

$$y = 10$$

$$z = \frac{74 \cdot 21,66}{1600} = 1,002 \approx 1$$

$$z = 1$$

La formule molaire du composé est donc:



Problème 2: (matière azotée).

En effectuant l'analyse élémentaire d'une matière organique azotée, on obtient 0,440 g de CO_2 et 0,225 g de H_2O dans la combustion de 0,295 g de cette substance. Une seconde opération sur la même masse de matière fournit 55 cm³ d'azote ramenés aux conditions normales. D'autre part, la densité de vapeur du corps considéré est 2,05.

Établir la composition centésimale et la formule moléculaire de ce composé organique.

Composition Centésimale: Résolution

c. Recherche de la formule molaire.
 Étant donné les résultats de l'analyse et connaissant une valeur ap-
 prée de la masse molaire par application des lois physiques relatives
 masses molaires, on peut déterminer la formule molaire du corps.
 Soit, en effet $C_xH_yO_zN_t$ la formule molaire du Composé Organique
 analysé, Les entiers x, y, z et t sont déterminés au moyen des éq

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100}$$

ou

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{14t}{m_N} = \frac{M}{m_S}$$

Exercices d'application.

Problème 1 : (matière non agotée)

L'analyse d'un composé organique ne renfermant du carbone, de
 hydrogène et de l'oxygène a fourni les résultats suivants: on a opé-
 sur 0,5726 g de matière et on a obtenu 0,8859 g de gaz carbonique
 et 0,4527 g d'eau. D'autre part, la substance a pour densité de vap
 2,55. Quelle est sa composition centésimale et sa formule moléculaire?

Résolution

Composition Centésimale:

Pourcentage du Carbone:

$$C\% = \frac{3}{11} \cdot \frac{m_{CO_2}}{m_G} \cdot 100 = \frac{3}{11} \cdot \frac{0,8859}{0,5726} \cdot 100 = 64,84$$

$$C\% = 64,84$$

Pourcentage d'hydrogène:

$$H\% = \frac{1}{9} \cdot \frac{m_{H_2O}}{m_G} \cdot 100 = \frac{1}{9} \cdot \frac{0,4527}{0,5726} \cdot 100 = 13,50$$

$$H\% = 13,50$$

$$C\% = \frac{m_C \cdot 100}{m_s} = \frac{5}{11} \eta_{CO_2} \cdot \frac{100}{m_s} = \frac{3.0,440 \cdot 100}{11 \cdot 0,295} = 40,7$$

$$C\% = 40,7$$

$$H\% = \frac{m_H \cdot 100}{m_s} = \frac{1}{9} \eta_{H_2O} \cdot \frac{100}{m_s} = \frac{1 \cdot 0,225 \cdot 100}{9 \cdot 0,295} = 8,5$$

$$H\% = 8,5$$

La masse de l'azote contenue dans la substance est donnée par:

$$\eta_N = V \cdot \frac{28}{22400} \cdot \frac{H-f}{P} \cdot \frac{T_0}{T}$$

Les Conditions étant normales on a:

$$H = P = 760 \text{ mm Hg}; T = T_0 = 273^\circ K; \text{ de plus } f = 0$$

$$\text{alors: } \eta_N = V \cdot \frac{28}{22400} = 55,8 \cdot \frac{28}{22400}$$

$$\text{donc: } N\% = \frac{\eta_N \cdot 100}{m_s} = \frac{55,8 \cdot 28}{22400} \cdot \frac{100}{0,295} = 23,6$$

$$N\% = 23,6$$

Le pourcentage de l'oxygène est la différence:

$$O\% = 100 - (40,7 + 8,5 + 23,6) = 27,2$$

$$O\% = 27,2$$

Formule de la substance:

La masse molaire approchée de la substance est:

$$M \approx 29d = 29 \cdot 2,05 = 59,45 \text{ g.mol}^{-1}$$

Soit $C_x H_y O_z N_t$ la formule molaire de la substance analysée.

$$\text{on a: } \frac{12x}{C\%} = \frac{y}{H\%} = \frac{16z}{O\%} = \frac{14t}{N\%} = \frac{M}{100} = \frac{59,45}{100}$$

$$x = \frac{59,45 \cdot 40,7}{1200} = 2,01 \approx 2$$

$$x = 2$$

$$y = \frac{59,45 \cdot 8,5}{100} = 5,05 \approx 5$$

$$y = 5$$

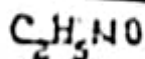
$$z = \frac{59,45 \cdot 23,6}{1600} = 1,00 \approx 1$$

$$z = 1$$

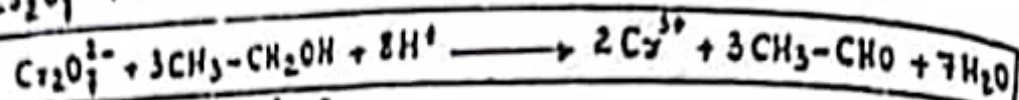
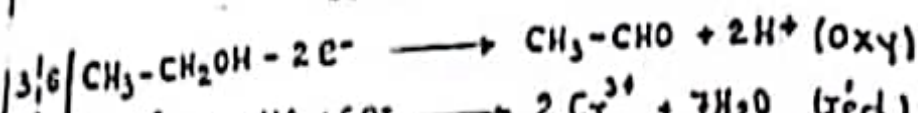
$$t = \frac{59,45 \cdot 23,6}{1400} = 1,01 \approx 1$$

$$t = 1$$

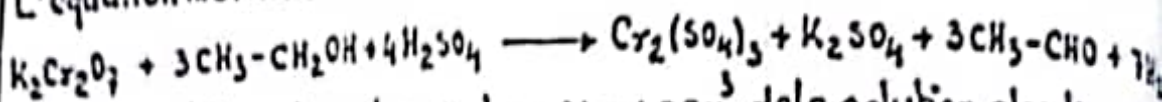
La formule molaire du composé est donc:



Écrivons les demi-équations



L'équation molaire s'écrit :



La masse d'éthanol contenu dans $V = 40\text{ cm}^3$ de la solution alcoolique est

$$f = \frac{m_1}{V} \longrightarrow m_1 = f \cdot V = 0,8 \cdot 40 = 32\text{ g}$$

D'après l'équation, on a :

$$\eta_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1}{3} \cdot \eta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \longleftrightarrow \frac{m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

$$\eta_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{3} \cdot \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

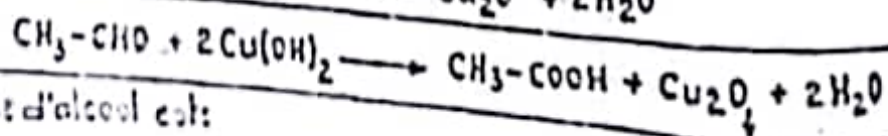
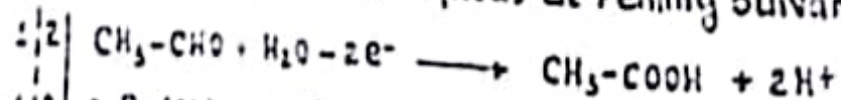
$$\text{AN: } m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{294}{3} \cdot \frac{32}{46} = 61,17$$

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 61,17\text{ g}$$

3- Calcul des pourcentages.

Le bichromate de potassium en milieu sulfurique, oxyde l'éthanol en éthanal en acide éthanoïque.

1) L'aldéhyde (éthanal) réduit la liqueur de Fehling suivant les demi-équations



La masse initiale d'alcool est :

$$m_0 = f \cdot V = 0,8 \cdot 40 = 32\text{ g}$$

Soit m_1 la masse d'alcool transformée en aldéhyde.

D'après les équations précédentes on a :

$$\eta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \eta_{\text{CH}_3\text{-CHO}} \text{ et } \eta_{\text{CH}_3\text{-CHO}} = \eta_{\text{Cu}_2\text{O}} \longrightarrow \eta_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \eta_{\text{Cu}_2\text{O}}$$

$$\frac{m_1}{46} = \frac{m_{\text{Cu}_2\text{O}}}{144} \longrightarrow m_1 = 46 \cdot \frac{m_{\text{Cu}_2\text{O}}}{144} = 46 \cdot \frac{5,72}{144} = 1,82\text{ g}$$

- b. Quelle est la Composition massique centésimale du glucose ?
2. Un composé organique a pour densité par rapport à l'air lorsqu'il à l'état de vapeur, $d = 1,59$.

Quelle est sa masse molaire ?

3. La Composition massique du composé organique est 52,2% de carbone, 13% d'hydrogène et 34,8% d'oxygène. Quelle est sa formule brute ?

Résolution

1. a/ Éléments Constitutifs du glucose:

Le glucose est un composé organique ternaire, renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (C.H.O).

b./ Composition Centésimale:

La masse molaire du glucose est: $M = (12 \cdot 6) + (1 \cdot 12) + (16 \cdot 6) = 180$

Pourcentage de Carbone: $C\% = \frac{72}{180} \cdot 100 = 40$

Pourcentage d'hydrogène: $H\% = \frac{12}{180} \cdot 100 = 6,7$

Pourcentage d'oxygène: $O\% = \frac{16 \cdot 6}{180} \cdot 100 = 53,3$

$$\boxed{\%C = 40\%}$$

$$\boxed{\%H = 6,7\%}$$

$$\boxed{\%O = 53,3\%}$$

Remarque: le pourcentage d'oxygène peut être obtenu par différence:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H) = 100 - (40 + 6,7) = 53,3$$

2./ Calcul de la masse molaire:

Une valeur approchée de la masse molaire est:

$$M \approx 29 \cdot d = 29 \cdot 1,59 = 46,1$$

$$\boxed{M \approx 46 \text{ g/mol}}$$

3./ Formule brute du Composé organique,

soit $C_xH_yO_z$ la formule brute du composé

Déterminons le pourcentage des éléments en partant de M.

$$C\% = \frac{12x}{M} \cdot 100 \longrightarrow \frac{12x}{C\%} = \frac{M}{100}$$

$$H\% = \frac{Y}{M} \cdot 100 \rightarrow \frac{Y}{H\%} = \frac{M}{100}$$

$$O\% = \frac{16Z}{M} \cdot 100 \rightarrow \frac{16Z}{O\%} = \frac{M}{100}$$

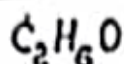
Subproportion:

$$\frac{12X}{C\%} = \frac{Y}{H\%} = \frac{16Z}{O\%} = \frac{M}{100}$$

on déduit les entiers:

$$X=2 ; Y=6 ; Z=1$$

la formule brute du composé est donc:



il existe deux composés répondant à cette formule brute:

L'alcool éthylique ou éthanol: C_2H_5OH

L'oxyde de méthyle: CH_3-O-CH_3

Problème 5:

L'analyse d'un composé organique, ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, a fourni les résultats suivants:

On a oxydé totalement 0,7453 g du corps et on a obtenu 1,7534 g de CO_2 et 0,9126 g d'eau.

Autre part, la substance étant vaporisée à 100°C sous la pression de 750 mm de mercure, on a trouvé que 528,5 cm³ de cette vapeur pèse 21 g.

Déterminer la composition centésimale et la formule moléculaire de ce composé.

on: $C\% = 64,2$; $H\% = 13,6$; $O\% = 22,2$; $C_4H_{10}O$

Résolution

Composition Centésimale:

Pourcentage du Carbone:

$$C\% = 64,2$$

$$C\% = \frac{3}{11} \cdot \frac{m_{CO_2}}{m_s} \cdot 100 = \frac{3}{11} \cdot \frac{1,7534}{0,7453} \cdot 100 = 64,2$$

Cette masse se trouve dans $V = 10 \text{ cm}^3$.

La masse contenue dans $V = 100 \text{ cm}^3$ de la solution est:

$$m'_1 = \frac{1,82 \cdot 100}{10} = 18,2 \text{ g}$$

Le pourcentage d'alcool transformé en aldéhyde est donc:

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{18,2 \cdot 100}{32} = 56,87$$

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 56,87\%$$

b) Pourcentage d'alcool transformé en acide.

L'acide que contient la solution est neutralisée par la soude.



À l'équivalence, on a:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \quad \text{soit} \quad C_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B : (\text{monoacide})$$

Le nombre de moles d'acide dans $V = 10 \text{ cm}^3$ de la solution est:

$$n_A = 1 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

Provenant de l'oxydation de l'alcool:



La masse d'alcool correspondante est:

$$n_A = \frac{m_2}{M} \longrightarrow m_2 = M \cdot n_A = 46 \cdot 15 \cdot 10^{-3} = 0,69$$

La masse totale d'alcool transformé en acide est:

$$m'_2 = \frac{n_2 \cdot 100}{10} = \frac{0,69 \cdot 100}{10} = 6,9$$

Le pourcentage d'alcool transformé en acide est donc:

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{m'_2 \cdot 100}{m_0} = \frac{6,9 \cdot 100}{32} = 21,56$$

$$\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 21,56\%$$

Pourcentage d'alcool non transformé:

1ère méthode:

La masse d'alcool non transformé est:

$$m' = m_0 - (m'_1 + m'_2) = 32 - (18,2 + 6,9) = 6,9 \text{ g}$$

- Pourcentage de l'hydrogène: $H\% = \frac{1}{9} \cdot \frac{m_{H_2O}}{m_s} \cdot 100 = \frac{1}{9} \cdot \frac{0,9126}{0,7453} \cdot 100 =$

$$H\% = 13,6$$

- Pourcentage de l'oxygène: $O\% = 100 - (64,2 + 13,6) = 22,2$

$$O\% = 22,2$$

Formule moléculaire du composé.

La masse molaire du composé est donnée par la relation

$$PV = nRT = \frac{m}{M} \cdot RT$$

$$M = \frac{m}{PV} \cdot RT$$

Exprimez la pression en atmosphère et le Volume en litre.

on sait que: $1 \text{ atm} \longrightarrow 760 \text{ mm Hg}$
 $p \longrightarrow 750 \text{ mm Hg} \longrightarrow P = \frac{750}{760} = \frac{75}{76}$

$V = 522,5 \text{ cm}^3 = 0,5225 \text{ l}$; $R = 0,082$; $T = 273 + 100 = 373$

alors, on a: $M = \frac{1,23 \cdot 0,082 \cdot 373 \cdot 76}{75 \cdot 0,5225} = 75,06$

$$M = 75$$

Soit $C_xH_yO_z$ la formule molaire du composé analysé.

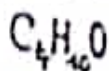
on a la proportion suivante:

$$\frac{12x}{C\%} = \frac{y}{H\%} = \frac{16z}{O\%} = \frac{M}{100} = \frac{75}{100}$$

On en déduit les entiers:

$$x = 4 \quad ; \quad y = 10 \quad ; \quad z = 1$$

d'où la formule molaire cherchée:



Problème 6:

À l'équivalence on a :

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B ; \text{ Or } N_A = \frac{m_1}{Eq_A \cdot V_A} \longrightarrow N_B \cdot V_B = \frac{m_1}{Eq_A}$$

donc : $\frac{m_1}{Eq_A} = N_B \cdot V_B \longrightarrow m_1 = Eq_A \cdot N_B \cdot V_B$

$$m_1 = 60 \cdot 1 \cdot 17,5 \cdot 10^{-3} = 1,050$$

$$\boxed{m_1 = 1,050g}$$

- Calcul de la masse m_p prélevée :

si $10\text{cm}^3 \longrightarrow 1,050g$

$100\text{cm}^3 \longrightarrow m_p$

$$\implies m_p = \frac{100 \cdot 1,050}{10} = 10,50$$

$$\boxed{m_p = 10,50g}$$

$$\boxed{m_p = 10,50g}$$

- Calcul de la masse m_T totale de l'acide.

Or d'après l'énoncé : $m_p = \frac{1}{10} m_T \longrightarrow m_T = 10 m_p$

$$m_T = 10 \cdot 10,50 = 105g$$

$$\boxed{m_T = 105g}$$

Soit x et y les masses respectives d'éthanal et d'éthanol existant dans le mélange primitif.

Donc on a :

$$x + y = 8 \quad (1)$$

Le nombre de moles d'acide éthanoïque provenant de l'oxydation de l'éthanal est :

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{CH}_3\text{-CHO}} = \frac{x}{44}$$

Le nombre de moles d'acide éthanoïque produit par l'éthanol est :

$$n'_{\text{CH}_3\text{-COOH}} = n_{\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}} = \frac{y}{46}$$

Le nombre de moles total d'acide est donc :

$$n_T = n_{\text{CH}_3\text{-COOH}} + n'_{\text{CH}_3\text{-COOH}} \implies \frac{x}{44} + \frac{y}{46} = \frac{105}{60} ; (2)$$

Le système d'équations (1) et (2) permet de calculer x et y :

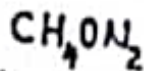
$$\begin{cases} x + y = 8 & (1) \\ \frac{x}{44} + \frac{y}{46} = \frac{105}{60} & (2) \end{cases}$$

L'analyse d'un composé comprenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote a donné les résultats suivants:
 - dosage du carbone et de l'hydrogène: On a oxydé 0,252 g du Corps à analyser et l'on a obtenu 0,185 g de gaz Carbonique et 0,151 g de vapeur d'eau.

- dosage de l'azote: On a employé 0,368 g de matière et l'azote qui y était contenu a été transformé en gaz ammoniac qu'on fait passer à travers 20 cm³ de solution sulfurique normale (1/2 mol par litre). Après l'opération, l'acide libre restant dans ces 20 cm³ était le même que celui qui était primitivement contenu dans 7,7 cm³ de la liqueur normale employée. D'autre part, la détermination d'une valeur approchée de la masse molaire a donné $M \approx 60$.

On demande la Composition Centésimale du composé analysé et sa formule moléculaire.

Ap: %C = 20% ; %H = 6,7% ; %O = 26,5% ; %N = 46,8%;



Résolution

Composition centésimale du composé analysé

- Pourcentage du carbone.

$$C\% = \frac{3}{11} \cdot \frac{0,185}{0,252} \cdot 100 = 20,02$$

$$C\% = 20$$

- Pourcentage de l'hydrogène:

$$H\% = \frac{1}{9} \cdot \frac{0,151 \cdot 100}{0,252} = 6,65$$

$$H\% = 6,7$$

- Pourcentage de l'azote:

Après résolution, on trouve: $x = 11$ et $y = 69$

d'où :

$$m_{C_2H_4O} = 11 \text{ g}$$

et

$$m_{C_2H_5OH} = 69 \text{ g}$$

Problème 6

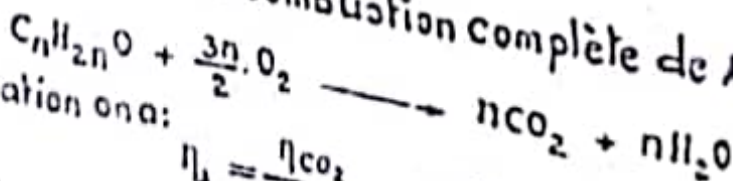
Soit un corps A de formule brute $C_nH_{2n}O$.

1. L'oxydation complète de 1 g de A donne 2,45 g de dioxyde de carbone. Déterminer n. En déduire la formule brute de A.
2. Avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, A donne un précipité jaune. Quelles sont les hypothèses sur la nature de A ?
3. Le composé A donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal. Conclusion.
4. En milieu acide, A est oxydé par le permanganate de potassium donne l'acide méthyl-2 propanoïque.
 - a) En déduire la nature et la formule développée du corps A; quel est son nom?
 - b) Ecrire la réaction d'oxydo-réduction observée en milieu acide.

Résolution

1. Détermination de n.

L'équation de la réaction de combustion complète de A s'écrit:



D'après cette équation on a:

$$n_A = \frac{n_{CO_2}}{1} \iff \frac{m_A}{M_A} = \frac{n_{CO_2}}{44 \cdot n}$$

La masse molaire de A est:

$$M_A = 12n + 2n + 16 \implies M_A = 14n + 16$$

Alors on a:

$$\frac{1}{14n + 16} = \frac{2,45}{44n} \implies 44n = 2,45(14n + 16)$$

d'où

$$n = 4$$

La substance a donc pour
formule:

(l'urée)

obtient 7.

un composé organique contient C, H, O, N. L'oxydation totale donne
sur 0,780g du composé 1,47g de gaz carbonique; 0,66g d'eau et
6,5cm³ d'azote. Ce dernier est recueilli sur la cuve à eau; les ni-
veaux sont les mêmes à l'intérieur et à l'extérieur de l'éprouvette;
la pression est de 74cm de mercure; la température de 25°C. On admet-
tra que la pression de la vapeur d'eau saturante à 25°C est 2,36cm de mer-
cure.

1. Trouver la composition centésimale et la formule moléculaire du Corps,
sachant que la molécule ne contient qu'un atome d'azote.

2. Chercher la formule développée, sachant les atomes de carbone sont
unus réunis les uns aux autres par des liaisons simples et qu'ils ne portent
que le groupe hydroxyle -OH.

3. Y a-t-il des isomères?

Résolution

- Composition centésimale du Corps.

- Pourcentage du carbone:

$$C\% = \frac{3}{11} \cdot \frac{1,47}{0,780} \cdot 100 \Rightarrow$$

$$C\% = 51,4$$

- Pourcentage d'hydrogène:

$$H\% = \frac{1}{9} \cdot \frac{0,66}{0,780} \cdot 100 \Rightarrow$$

$$H\% = 9,4$$

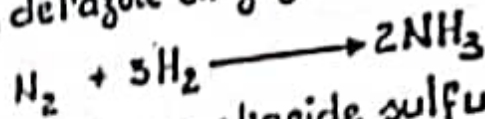
- Pourcentage d'azote:

masse d'azote est donnée par la relation:

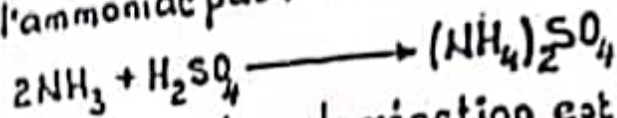
$$V_2 \cdot \frac{28}{22400} \cdot \frac{11-1}{1} \cdot \frac{1}{1} = 86,5 \cdot \frac{28}{22400} \cdot \frac{74-2,36}{76} \cdot \frac{273}{293} = 0,093$$

Ecrivons les équations des réactions effectuées

Transformation de l'azote en gaz ammoniac:



Absorption de l'ammoniac par l'acide sulfurique



Le volume de H_2SO_4 consommé par la réaction est:

$$V' = V - V'' = 20 - 7,7 = 12,3 \text{ cm}^3$$

soit la masse d'acide sulfurique dans $V' = 12,3 \text{ cm}^3$.

On a: $N = \frac{m}{E_{\text{q}} \cdot V'}$ ou $E_{\text{q}} = \frac{M}{2}$ (équivalent gramme de H_2)

Donc: $N = \frac{m}{\frac{M}{2} \cdot V'} \implies N \cdot V' = 2 \cdot \frac{m}{M} = 2\eta$

D'après l'équation:

$$\eta_{\text{NH}_3} = 2 \cdot \eta_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2\eta \implies \eta_{\text{NH}_3} = N \cdot V'$$

D'autre part;

$$\eta_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}}$$

Donc:

$$\frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} = N \cdot V' \implies m_{\text{NH}_3} = M_{\text{NH}_3} \cdot N \cdot V'$$

$$m_{\text{NH}_3} = 17 \cdot 1 \cdot 12,3 \cdot 10^{-3} = 0,2091 \text{ g}$$

La masse de l'élément azote est:

$$\eta_{\text{N}} = \frac{14}{17} \cdot \eta_{\text{NH}_3} = \frac{14}{17} \cdot 0,2091 = 0,1722$$

Le pourcentage de l'azote est donc:

$$\text{N}\% = \frac{m_{\text{N}}}{m_s} \cdot 100 = \frac{0,1722}{0,368} \cdot 100 = 46,79$$

$$\text{N}\% = 46,8$$

Formule moléculaire du composé

Soit $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$ la formule molaire de la substance.

On a:

$$\frac{12x}{12} = \frac{y}{1} = \frac{16z}{16} = \frac{14t}{14} = \frac{M}{60}$$

$$m_H \approx 0,093g$$

Le pourcentage de l'azote est donc:

$$N\% = \frac{m_H \cdot 100}{m_S} = \frac{9 \cdot 100}{0,780} = 11,9$$

$$N\% = 11,9$$

- Pourcentage d'oxygène:

$$O\% = 100 - (C\% + H\% + N\%) = 100 - (51,4 + 9,4 + 11,9) = 27,3$$

$$O\% = 27,3$$

Formule molaire:

soit $C_x H_y O_z N_t$ la formule molaire du corps analysé

$$\text{On a: } \frac{12x}{C\%} = \frac{y}{H\%} = \frac{16z}{O\%} = \frac{14t}{N\%} = \frac{M}{100}$$

La masse molaire du Corps nous est inconnue; mais nous savons d'a
qu'il ne possède qu'un seul atome d'azote: $t = 1$

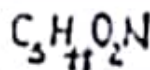
$$\text{ainsi on a: } \frac{14}{N\%} = \frac{M}{100} \rightarrow M = \frac{1400}{N\%} = \frac{1400}{11,9} = 117,6$$

$$M \approx 117 \text{ g/mol}$$

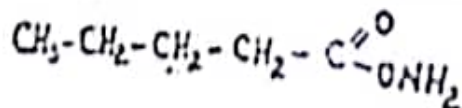
d'où on en déduit:

$$x = 5 ; y = 11 ; z = 2 ; t = 1$$

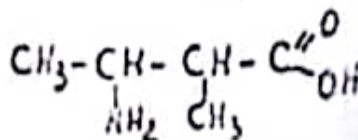
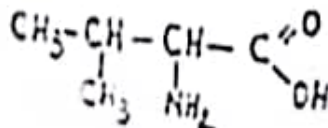
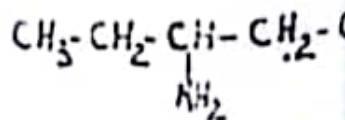
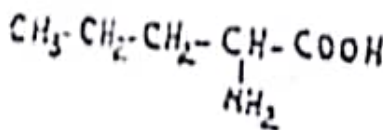
La formule molaire du Corps cherché est donc:



2. Formule développée du composé organique.



3. Isomères:



EXERCICES ET PROBLEMES PROPOSÉS

Problème 1:

En faisant l'analyse d'une substance organique formée de carbone, hydrogène et d'oxygène, on obtient, après combustion complète de 0,879 g de cette substance par un excès d'oxyde de cuivre CuO , une augmentation de masse du tube à acide sulfurique de 0,7995 g et une augmentation de masse des tubes à potasse égale à 1,5640 g.

Quelle est la composition centésimale de la substance ?

La mesure de la densité de vapeur donne approximativement 2,60.

Quelle est la masse molaire de la substance et sa formule chimique ?

données: $\text{C}=12$; $\text{H}=1$; $\text{O}=16$

sp: 1- $\text{C}\% = 64,9$; $\text{H}\% = 13,5$; $\text{O}\% = 21,6$; 2- $M \approx 75,4 \text{ g/mol}$; $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Problème 2:

Une substance organique, non électrolysable, est composée de carbone, hydrogène et oxygène. On prend 0,2912 g de cette substance et on fait l'analyse élémentaire en la chauffant avec l'oxyde de cuivre CuO . L'augmentation de masse des tubes à acide sulfurique indique 0,2016 g. L'augmentation de masse des tubes à potasse fournit 0,4224 g. On dissout ensuite 4 g de cette substance dans 100 g d'eau et on constate que le point de congélation s'abaisse de $0,40^\circ\text{C}$. Déduire de ces données:

1. La composition centésimale de la substance,

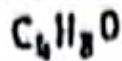
2. Sa formule moléculaire, sachant que la constante cryométrique de l'eau est égale à 1850. On prendra: $\text{C}=12$; $\text{H}=1$; $\text{O}=16$.

sp: 1- $\text{C}\% = 39,6$; $\text{H}\% = 7,7$; $\text{O}\% = 52,7$; 2- $M \approx 135$; $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6$

Problème 3:

0,282 g d'une substance organique sont brûlés avec de l'oxyde de cuivre et on obtient 0,10 g de gaz carbonique et 0,134 g d'eau. D'autre part,

On en déduit la formule brute de A :

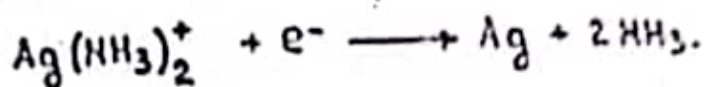


1. Hypothèse sur la nature de A.

Le précipité jaune avec la D.N.P.H indique la présence d'un groupe carbonyle: $>\text{C}=\text{O}$. Le composé A est soit un aldéhyde, soit une cétone.

2. Conclusion sur la nature de A:

Le dépôt d'argent résulte de la réduction du nitrate d'argent ammoniacal par le composé A, selon la demi-équation redox:



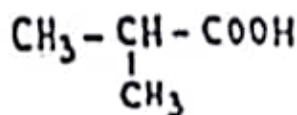
Or, de l'aldéhyde et de la cétone, seul l'aldéhyde a un pouvoir réducteur.

Le composé A est donc un aldéhyde.

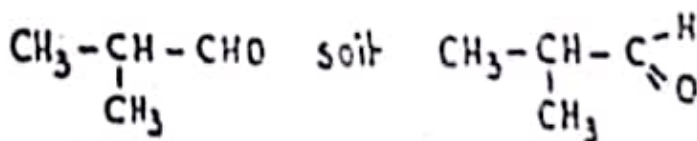
A = aldéhyde

3. Nature, formule développée et nom de A.

Acide méthyl-2 propanoïque a pour formule:

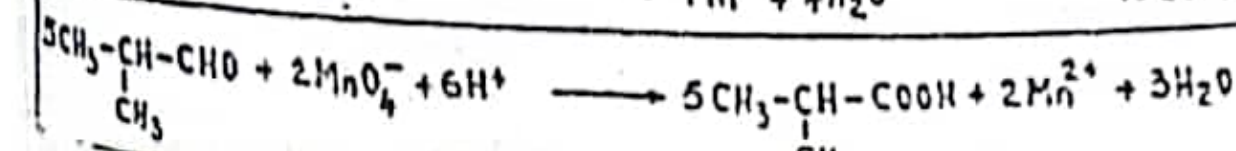
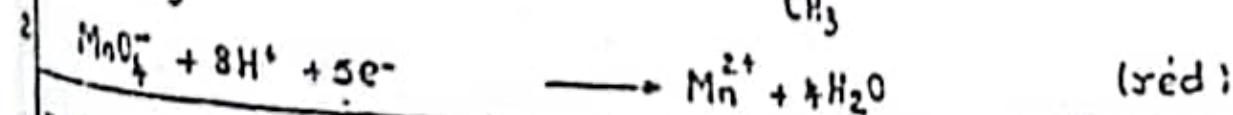
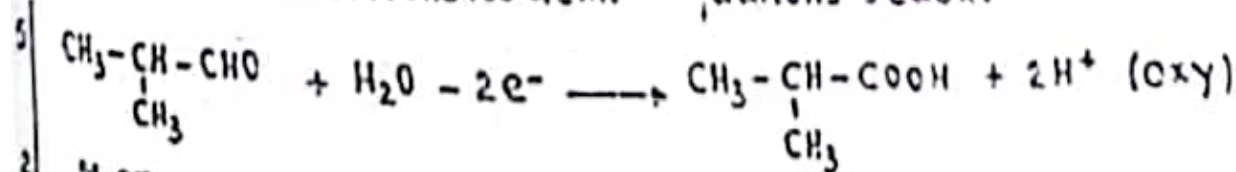


Cet acide est le produit de l'oxydation d'un aldéhyde: le méthyl-2 propanal, de formule développée:



4. Équation de la réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.

Écrivons les demi-équations redox.



Problème 7

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

1. Montrer que l'on peut prévoir théoriquement la formation de deux alcools. Préciser le nom et la classe de chacun d'eux.

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

On introduit dans un tube 3,7 g de cet alcool et 3,0 g d'acide éthanique (ou acide acétique). Le tube est scellé et chauffé.

a) Quelles sont les caractéristiques de la réaction qui se produit ?

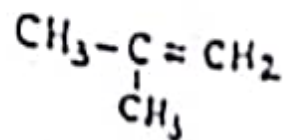
b) Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis dosé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 2 \text{ mol/l}$. Il faut utiliser un volume $V = 23,8 \text{ cm}^3$ de cette solution pour atteindre le point d'équivalence.

Quel est le pourcentage d'alcool estérifié ? Quel est cet alcool ?

On donne : $C = 12$; $O = 16$; $H = 1$

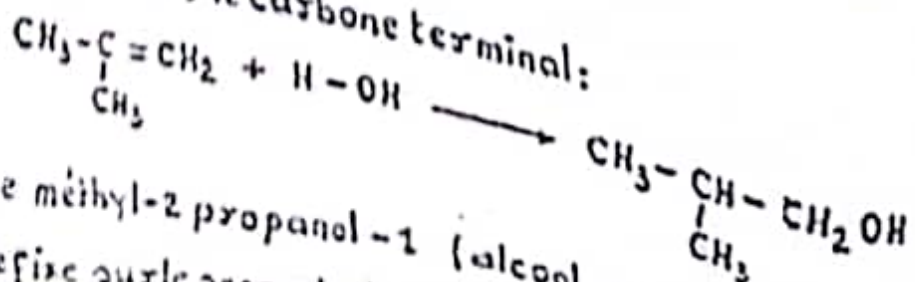
Résolution

1. Résultats de l'hydratation du méthyl-2 propène.
le méthyl-2 propène a pour formule :



L'hydratation se fait par fixation, après ouverture de la double liaison d'un hydrogène et d'un groupement OH. Théoriquement deux cas peuvent se produire :

- Le groupe OH, se fixe sur le carbone terminal :



On obtient ainsi, le méthyl-2 propanol -1 (alcool primaire).

- Le groupe OH se fixe sur le second atome de carbone :

0,186g de la même substance chauffés avec l'oxyde de cuivre ont fourni 0,028g d'azote.

La densité de la vapeur de cette matière organique étant égale à 3,23 établir sa formule. On donne: $C=12$; $H=1$; $N=14$; $O=16$.

Rép: $C\% = 77,4$; $H\% = 7,6$; $N\% = 15$; C_6H_7N

Problème 4:

Une substance organique azotée, ne contenant pas d'éléments halogénés et brûlant sans laisser de résidu, a pour densité de vapeur 4,03 par rapport à l'air. La combustion complète de 0,234g de cette substance donne 0,440g de gaz carbonique; 0,198g d'eau et 22,4cm³ d'azote mesurés dans les conditions normales de température et de pression. On demande:

- 1- La masse moléculaire de cette substance;
- 2- Sa composition centésimale;
- 3- Sa formule moléculaire. On prendra: $C=12$; $H=1$; $O=16$; $N=14$.

Rép: 1- $M = 117$; 2- $C\% = 51,3$; $H\% = 9,4$; $N\% = 12$; $O\% = 27,3$

3- $C_5H_7NO_2$.

Problème 5:

1- L'analyse d'un composé contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote a donné les résultats suivants:

a) Dosage du carbone et de l'hydrogène: On a employé 0,4524g du corps à analyser et on a obtenu 0,331g d'anhydride carbonique et 0,2714g d'eau.

b) Dosage de l'azote: On a employé 0,3682g de matière. L'azote qui y était contenu a été transformé en gaz ammoniac que l'on fait passer à travers 20cm³ d'une liqueur titrée d'acide sulfurique. Après l'opération l'acide libre restant dans ces 20cm³ est le même que celui qui était primitivement contenu dans 7,7cm³ de la liqueur titrée employée.

Déduire de cette analyse la composition centésimale du corps analysé.

On atteint la neutralité en ajoutant $10,9 \text{ cm}^3$ de soude $0,93 \frac{\text{N}}{2}$.
Dans une expérience précédente, le dosage de S avait été effectué en neutralisant 20 cm^3 de cette solution par $21,5 \text{ cm}^3$ de solution de soude $0,93 \frac{\text{N}}{2}$, en présence de phénolphthaleine. La densité de vapeur de A est voisine de 2,6. Trouver la formule et la nature de A.

Rép: sel ammoniacal de formule: $\text{CH}_3\text{-COONH}_4$ (acétate d'ammonium)

Problèmes:

- On dissout ensuite 2,75 g de ce Corps dans 100 g d'eau et on constate que cette solution commence à se congeler à $-0,35^{\circ}\text{C}$.

Quelle est la masse moléculaire approchée de ce composé et quelle est la formule? La constante cryométrique de l'eau est égale à 1850.

On donne: $\text{C}=12$; $\text{H}=1$; $\text{O}=16$; $\text{N}=14$.

Rép: 1- $\text{C}\% = 20,00$; $\text{H}\% = 6,67$; $\text{N}\% = 46,77$; $\text{O}\% = 26,56$.

2- $\text{M} = 60$; CON_2H_4 (urée).

Problème 6:

L'analyse élémentaire de 0,1650 g d'une matière organique azotée a donné 0,1210 g d'anhydride carbonique et 0,0990 g d'eau. D'autre part le même poids de cette substance a dégagé 61,6 cm³ d'azote mesuré à la température de 0°C et sous la pression de 760 mm de mercure.

On demande la composition centésimale et la formule moléculaire de cette matière, sachant qu'une solution qui en renferme 12 g pour 1000 g d'eau distillée commence à se congeler à la température de $-0,37^{\circ}\text{C}$. On rappelle que le point de congélation d'une solution non électrolyzable, obtenue en dissolvant dans 1000 g d'eau pure une molécule - gramme d'une substance quelconque est $-1,85^{\circ}\text{C}$. Données: $\text{N}=14$; $\text{C}=12$; $\text{H}=1$; $\text{O}=16$.

Le volume molaire est de 22,4 l.

Rép: $\text{C}\% = 20,0$; $\text{H}\% = 6,7$; $\text{N}\% = 46,7$; $\text{O}\% = 26,6$; $\text{M} = 60$; CON_2H_4 (urée).

Problème 7:

Un composé A renfermant les éléments C, H, O et N, est soumis à l'analyse par combustion. On trouve: $\text{C} = 31,17\%$; $\text{H} = 2,63\%$. On préleve 1,54 g de A, que l'on soumet à l'action de la soude à l'ébullition. L'azote de A est transformé en ammoniac, qui se dégage et que l'on recueille entièrement dans 50 cm³ d'une solution de H_2SO_4 d'acide sulfurique. Après avoir reçu NH_3 , la solution est encore colorée.

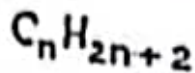
II- LES HYDROCARBURES : C_xH_y

ALCANES – ALCENES – ALCYNES – CYCLOALCANES
COMPOSES AROMATIQUES

A. Les Alcanes

1. Formule générale des alcanes

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule générale:



Le premier terme de la série est le méthane CH_4 ou $\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H \end{array}$

- Nomenclature des alcanes.

- Nomenclature des alcanes linéaires (ou à chaîne droite).

Les quatre premiers termes de la série des alcanes linéaires ont gardé leurs noms courants. Les termes supérieurs, commençant avec le méthane, sont nommés à l'aide d'un préfixe numérique indiquant le nombre d'atomes de carbone, (penta = 5 ; hexa = 6 ; hepta = 7 ; octa = 8 ; nona = 9 ; déca = 10) et du suffixe "ane" caractéristique des hydrocarbures saturés. Le tableau ci-dessous indique le nom des principaux alcanes linéaires

CH_4 méthane	C_4H_{10} butane	C_7H_{16} heptane	$C_{10}H_{22}$ décane
C_2H_6 éthane	C_5H_{12} pentane	C_8H_{18} octane	$C_{12}H_{26}$ dodécane
C_3H_8 propane	C_6H_{14} hexane	C_9H_{20} nonane	$C_{20}H_{42}$ éicosane

Nomenclature des alcanes à chaîne ramifiée.

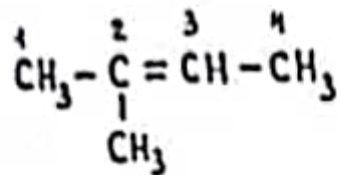
Pour nommer un alcane à chaîne ramifiée:

1. Recherche la chaîne carbonée la plus longue, appelée chaîne principale
2. Déterminer le nom de base de l'alcane.

clature se déduit de celle des alcanes en remplaçant le suffixe "ane" par le suffixe "ène".

En cas de ramification, on choisit comme chaîne principale la chaîne la plus longue contenant la double liaison. On précise la position de la double liaison qui est le numéro de l'atome de carbone qui la porte, choisi le plus petit possible.

Ex: Nommer l'alcène:



méthyl-2-butène-2

3. Propriétés chimiques:

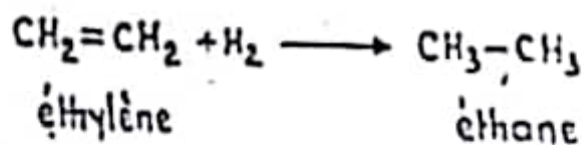
a. Réaction d'addition.

Les réactions d'addition se font par ouverture de la double liaison $\text{C}=\text{C}$.

* Addition de l'hydrogène ou hydrogénation: Elle conduit à un alcane.

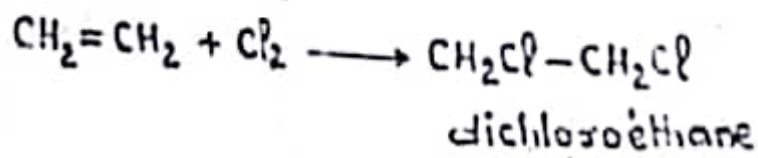


Ex: C



* Halogénéation ($\text{Cl}_2, \text{Br}_2 \dots$)

Ex:

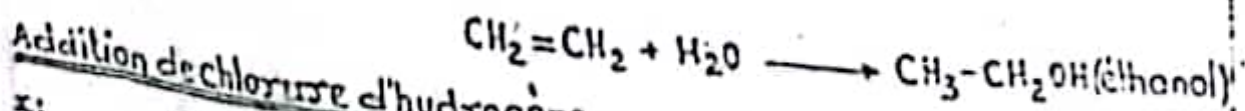


* Hydratation: Elle conduit à un alcool.



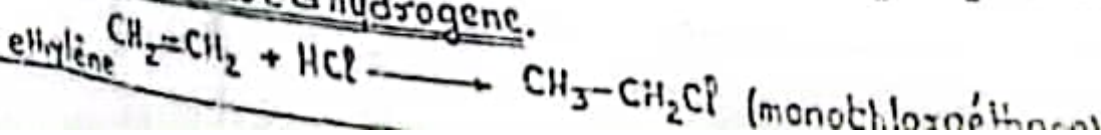
En fait, actuellement, l'hydratation des alcènes est l'une des méthodes industrielles de préparation des alcools.

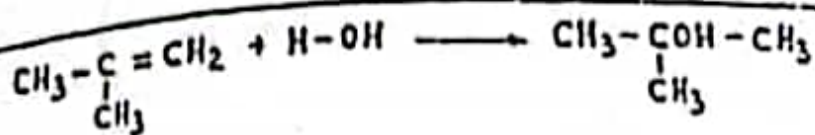
Ex:



* Addition de chlorure d'hydrogène.

Ex:





On obtient ainsi, un alcool tertiaire: le méthyl - 2 propanol - 2.

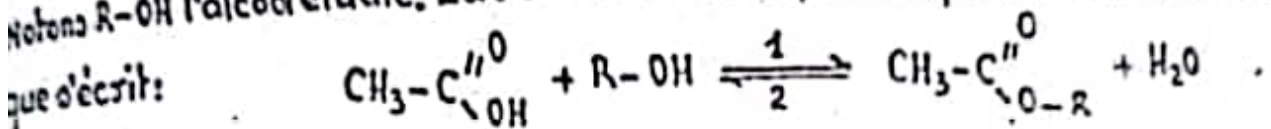
On peut donc obtenir soit un alcool primaire, soit un alcool tertiaire.

2- a) Caractéristiques de la réaction de l'acide éthanoïque sur l'alcool.

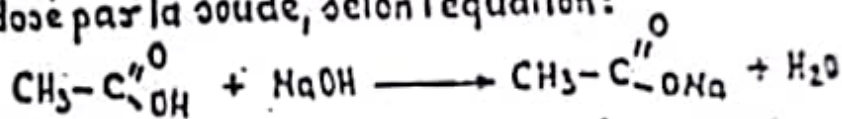
La réaction est une réaction d'estérification. Elle est lente, limitée et athermique.

b) Pourcentage d'alcool estérifié.

Notons R-OH l'alcool étudié. La réaction d'estérification par l'acide éthanoïque s'écrit:



L'acide restant est dosé par la soude, selon l'équation:



Déterminons d'abord la composition en moles du mélange initial.

Le nombre de moles d'alcool dans le mélange initial est:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{3,7}{74} = 0,05 \text{ mol.}$$

Le nombre de moles d'acide dans le mélange initial est:

$$n_{Ac} = \frac{m_{Ac}}{M_{Ac}} = \frac{3}{60} = 0,05 \text{ mol}$$

Le mélange initial est donc équimolaire.

- Calculons à présent la quantité d'acide restant.

Le nombre de moles d'acide non estérifié est donné par l'équivalence acido-

basique: $n_a \cdot V_a - n_b \cdot V_b \longleftrightarrow C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b$; (monoacide et monobase)

$$\text{Donc: } n_a = C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b = 2 \cdot 23,1 \cdot 10^{-3} = 47,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le nombre de moles d'acide estérifié est donc:

$$n_{Ac} = n_{Ac} - n_a = 0,05 - 47,6 \cdot 10^{-3} = 0,0024 \text{ mol}$$

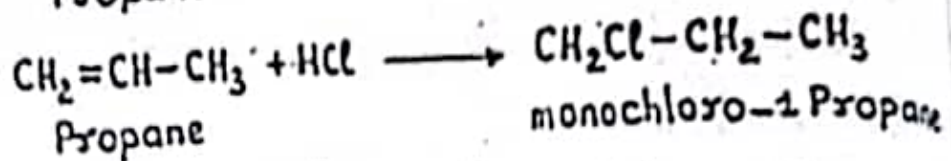
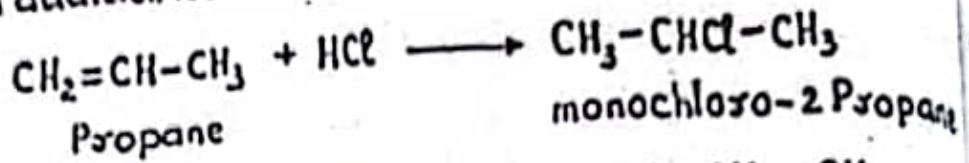
D'après l'équation d'estérification, ce nombre est égal au nombre de moles

d'alcool estérifié:

$$n_A - n_{Ac} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Dans le cas des alcènes dissymétriques, on peut envisager la formation de deux produits d'addition isomères.

Exemples:



L'expérience montre que l'on obtient le monochloro-2 propane.

Règle de Markownikoff:

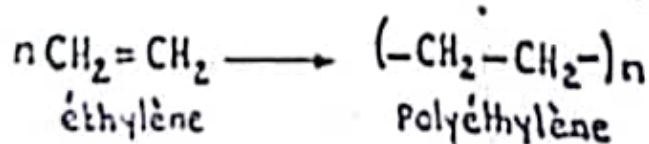
« lors de l'addition d'un composé hydrogène sur un alcène dissymétrique, l'hydrogène se fixe sur le carbone insaturé le plus hydrogéné ».

b- Polymérisation.

La polymérisation est l'addition les unes aux autres de molécules insaturées identiques. Le produit ainsi obtenu est un polymère.

Le composé insaturé initial s'appelle monomère.

Exemple: La polymérisation de l'éthylène conduit au polyéthylène.



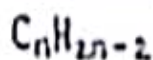
Le nombre entier n , est appelé indice ou degré de polymérisation.

II B: Les alcènes ne permettent pas de réactions de substitution.

C - Les alcynes ou carbures acétyléniques

1- Formule générale

Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés à triple liaison de formule générale:



le premier terme de la série est l'acétylène C_2H_2 ou $\text{CH}\equiv\text{CH}$

2. Nomenclature.

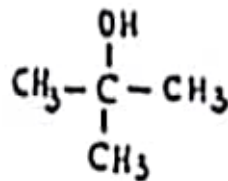
Les alcynes possèdent une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ et une seule.

Le pourcentage d'alcool estérifié est donc:

$$x = \frac{n_A \cdot 100}{n_A} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,05} = 4,8 \approx 5$$

$$x \approx 5\%$$

La limite d'estérification étant de 5%, il s'agit donc d'un alcool tertiaire.
L'alcool essentiellement formé est donc le méthyl-2 propanol-2 :



Rappel: La limite d'estérification est indépendante de la nature de l'acide.
Elle ne dépend que de la classe de l'alcool.

Ainsi, pour un mélange équimolaire acide-alcool, la limite d'estérification est de
 @ 67% environ si l'alcool est primaire
 @ 60% si l'alcool est secondaire
 @ 2 à 10% si l'alcool est tertiaire

Problème 3

1. On chauffe un mélange renfermant 1 mole d'acide acétique et 1 mole d'un alcool inconnu R-OH.
Formulez la réaction et en précisez les caractères.

2. On dose d'heure en heure l'acide qui reste dans le mélange et l'on trouve les résultats suivants:

Après 1 heure: 0,57 mole

Après 2 heures: 0,42 mole

Après 3 heures: 0,57 mole

Après 4 heures: 0,54 mole

Après 5 heures: 0,335 mole

Après 6 heures: 0,33 mole

Après 7 heures: 0,33 mole

En déduire la courbe qui donne, en fonction du temps, la fraction

Gravimétrie

Pour la nomenclature, on procède comme pour les alcènes. Le suffixe "ène" de l'alcène est remplacé par le suffixe "yne".

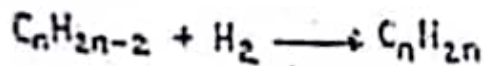
Exemple: $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$; $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$
Propyne Butyne-1 Butyne-2

3- Propriétés chimiques

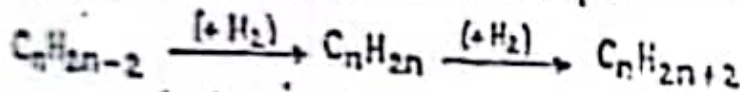
a- Réactions d'addition.

• Hydrogénation: elle peut s'effectuer en deux étapes:

- l'ouverture d'une seule liaison avec formation d'un alcène:



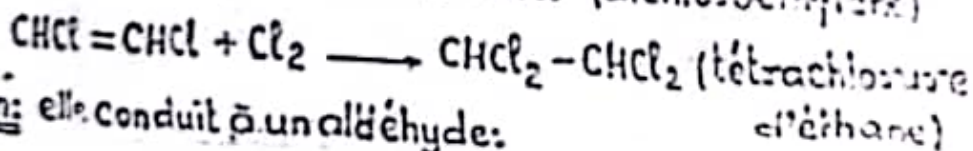
- l'ouverture d'une seconde liaison avec formation d'un alcane:



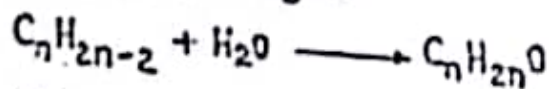
alcyne hydrogénation alcène hydrogénation alcane

• Halogénéation (Cl_2 , Br_2 ...)

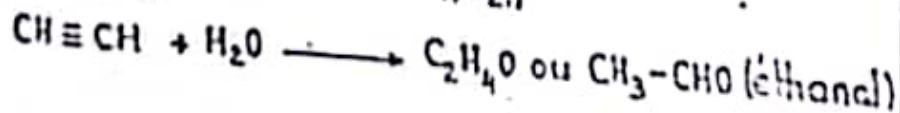
Exemple: $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CHCl} = \text{CHCl}$ (dichloroéthylène)



• Hydratation: elle conduit à un aldéhyde:

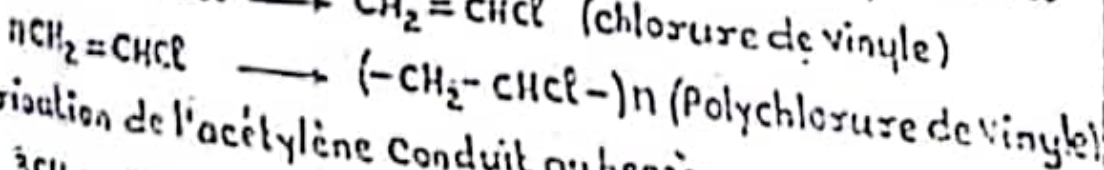
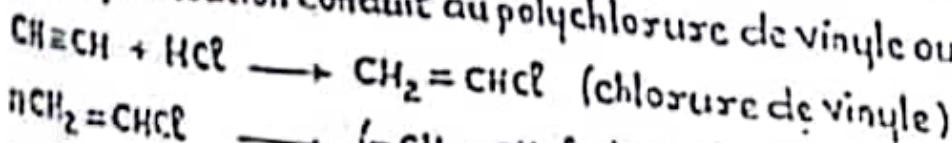


Exemple:

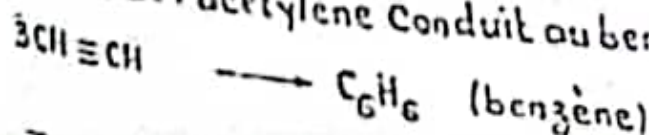


• Polymérisation:

- addition du chlorure d'hydrogène sur l'acétylène donne le chlorure de vinyle dont la polymérisation conduit au polychlorure de vinyle ou PVC:



- trimerisation de l'acétylène conduit au benzène:



de l'esther qui s'est formée.

Soit A le point A de cette courbe qui correspond à $t = 1$ h. Quelle est la signification chimique de la pente de la sécante OA (O étant le point de rencontre des axes de coordonnées) ?

3. On fait ensuite l'analyse quantitative de cet ester et on trouve que 0,51 g d'ester, traité par excès d'oxyde de cuivre donne 1,10 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau.

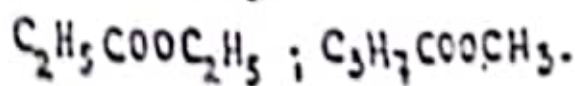
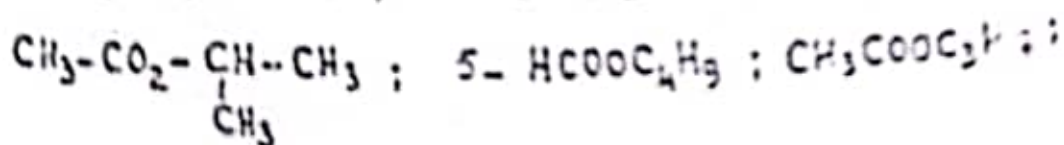
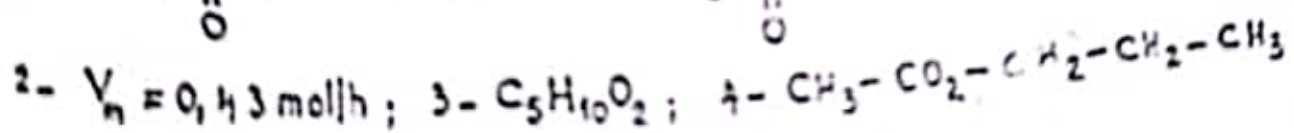
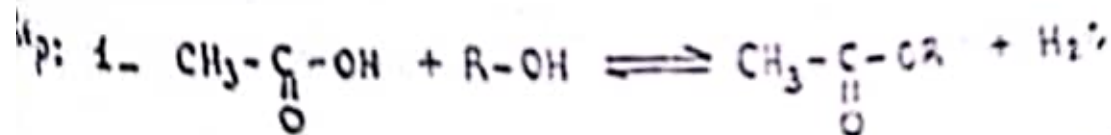
4. Quelle est la formule moléculaire de l'esther, sachant que la densité de vapeur est 3,51 ?

5. Quelle est la formule moléculaire de l'alcool qui a été traité par l'acide chlorhydrique ? Quel est le nom de cet alcool ?

6. Quelles sont les formules développées possibles de cet ester ?

7. Les résultats de l'expérience de la question 2 permettent de choisir la formule vraie. Dire pourquoi, et préciser la formule développée de l'alcool utilisé.

8. Existe-t-il des isomères de cet ester ? Dans l'affirmative, dire quels sont ces isomères, en précisant de quel acide et de quel alcool dérive chacun d'eux.



Résolution

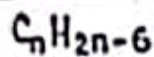
Équation de la réaction et caractères.

On appelle carbure aromatique tout carbure dans la formule duquel existe au moins un noyau benzénique.

Ces carbures donnent quelques réactions d'addition, mais surtout des réactions de substitution. Cette famille ne peut être confondue ni avec celle des alcanes (hydrocarbures saturés ne donnant pas des réactions d'addition), ni avec celle des alcènes (hydrocarbures insaturés ne donnant pas directement des réactions de substitution).

2- Quelques composés aromatiques.

a- Série benzénique. Ces carbures ont pour formule générale:

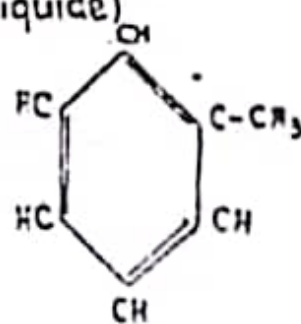
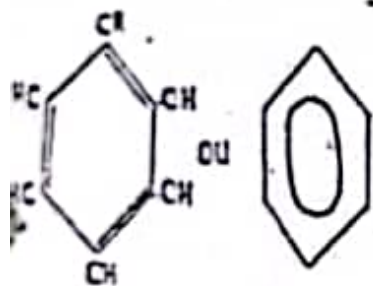


Les premiers termes de cette série sont:

Le benzène: C_6H_6 (liquide)

- Le méthylbenzène (ou toluène)

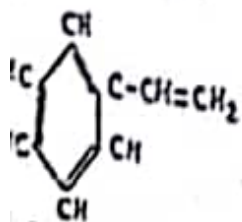
$C_6H_5-CH_3$ (liquide)



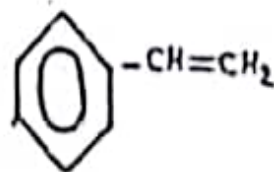
Autres séries aromatiques.

Il existe d'autres séries de carbures aromatiques

styrène C_8H_8 (liquide)



ou plus simplement



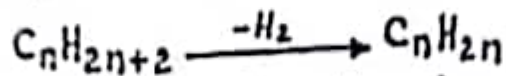
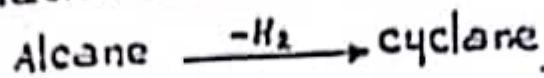
ainsi de ces carbures renferment plusieurs noyaux benzéniques sou-

lirectement.
il le naphthalène $C_{10}H_8$ et l'anthracène $C_{14}H_{10}$:

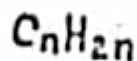
3 - Une famille voisine des alcanes: Les cycloalcanes ou cyclanes.

Les cyclanes et les alcanes présentent entre eux des analogies: ce sont des hydrocarbures saturés.

La formule générale des cyclanes résulte de celle des alcanes par élimination de deux atomes d'hydrogène.



Les cyclanes possèdent donc la même formule brute que les alcènes: Ce sont des hydrocarbures isomères.



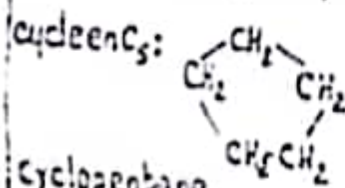
Pour la nomenclature, on procède comme pour les alcanes mais on ajoute le préfixe « cyclo » qui signifie que la molécule est cyclique.

Règle: chaque atome de carbone du cycle comporte au plus 2 atomes d'hydrogène.

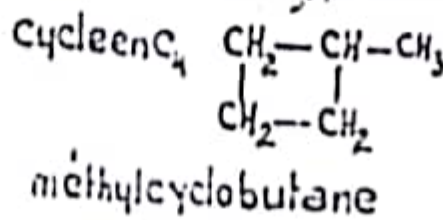
- Les cycles en C_3 sont peu stables.

Exemple: déterminer les formules semi-développées de tous les cyclanes de formule brute C_5H_{10} et les nommer.

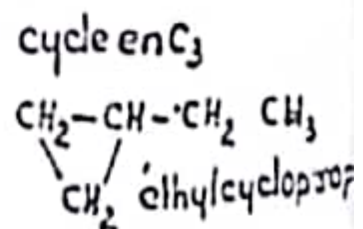
il existe trois cyclanes répondant à cette formule brute:



cyclopentane



méthylcyclobutane

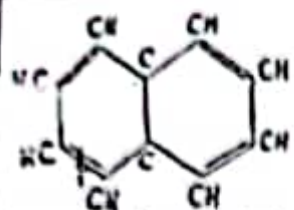


éthylcyclopropane

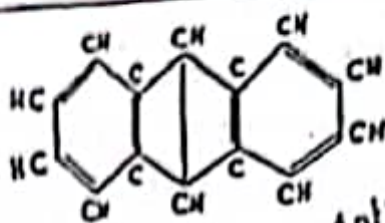
4 - Les composés aromatiques.

Propriétés du groupement benzénique

1. DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS



Naphtalène (solide)



Anthracène

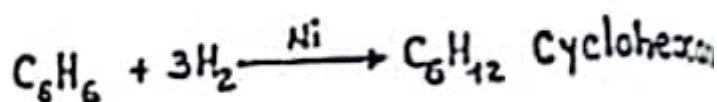
Quelques propriétés du noyau benzénique.

3-

a- Réactions d'addition

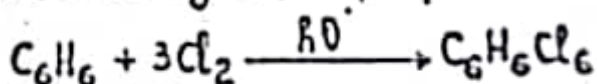
* Hydrogénation du benzène:

On obtient un carbure saturé, appelé cyclohexane (matière première pour l'industrie du nylon):



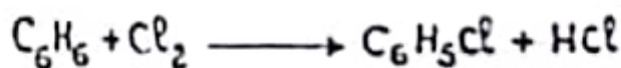
* Addition de dichlore:

On obtient l'hexachlorure de benzène, employé comme insecticide:



b- Réactions de substitution.

* Action de dichlore: La première substitution conduit au monochlorure de benzène qui est un solvant:



* Nitration du benzène:

Elle résulte de la substitution d'un atome d'hydrogène du benzène par le groupe monovalent « nitro » $-NO_2$:



ou



NB: le groupe C_6H_5^- s'appelle le groupe phényle

de l'esther qui s'est formée.

Soit A le point A de cette courbe qui correspond à $t = 1$ h. Quelle est la signification chimique de la pente de la sécante OA (O étant le point de rencontre des axes de coordonnées) ?

3. On fait ensuite l'analyse quantitative de cet ester et on trouve que 0,51 g d'esther, traité par excès d'oxyde de cuivre donne 1,10 g de dioxyde de carbone et 0,45 g d'eau.

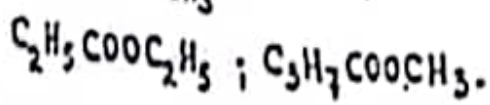
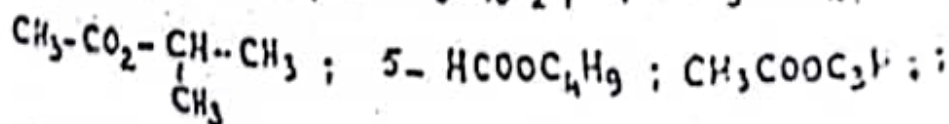
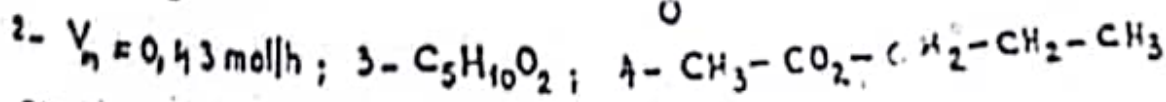
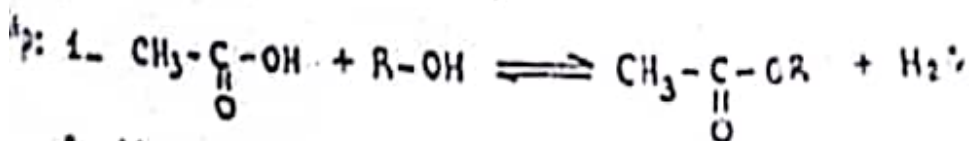
4. Quelle est la formule moléculaire de l'esther, sachant que la densité de vapeur est 3,51 ?

5. Quelle est la formule moléculaire de l'alcool qui a été traité par l'acide acétique ? Quel est le nom de cet alcool ?

6. Quelles sont les formules développées possibles de cet ester ?

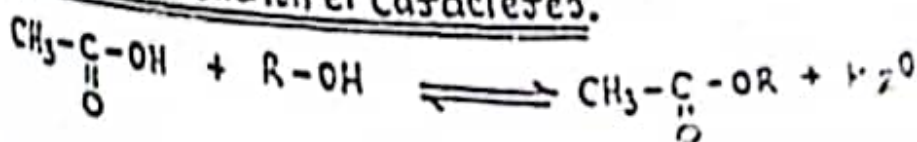
Les résultats de l'expérience de la question 2 permettent de choisir la formule vraie. Dire pourquoi, et préciser la formule développée de l'alcool utilisé.

7. Existe-t-il des isomères de cet ester ? Dans l'affirmative, dire quels sont ces isomères, en précisant de quel acide et de quel alcool dérive chacun d'eux.



Résolution

Équation de la réaction et caractères.



EXERCICES ET PROBLÈMES RESOLUS

Problème 1

Un composé organique C_xH_y est constitué, en masse, de 85,7% de carbone et de 14,3% d'hydrogène.

1. Calculer le rapport $\frac{y}{x}$. En déduire à quelle famille ce composé appartient, sachant que sa chaîne carbonée est ouverte.

2. Indiquer les formules semi-développées et les noms de tous les composés lorsque $x = 5$.

3. L'hydrogénation de l'un de ces composés conduit au méthyl-2 butane. Peut-on en déduire quel est ce composé ?

4. Par hydratation, l'un de ces composés donne essentiellement du méthyl-3 pentanol-2. Conclure.

Résolution

1. Calcul du rapport $\frac{y}{x}$.

Le pourcentage de carbone rapporté à la masse molaire est :

$$C\% = \frac{12x}{M} \cdot 100 \longleftrightarrow \frac{12x}{C\%} = \frac{M}{100}$$

Le pourcentage d'hydrogène :

$$H\% = \frac{y}{M} \cdot 100 \longleftrightarrow \frac{y}{H\%} = \frac{M}{100}$$

on déduit :

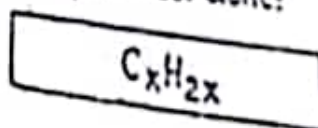
$$\frac{12x}{C\%} = \frac{y}{H\%} \longrightarrow \frac{y}{x} = \frac{12 \cdot H\%}{C\%} = \frac{12 \cdot 14,3}{85,7} = 2,00$$

$$\boxed{\frac{y}{x} = 2}$$

La famille du composé organique :

$$\text{On a : } \frac{y}{x} = 2 \longrightarrow y = 2x$$

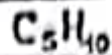
La formule brute de ce composé est donc :



Le carbure de formule brute C_xH_{2x} est un alcène.

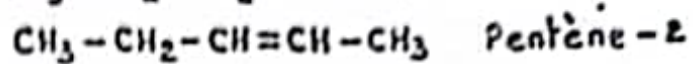
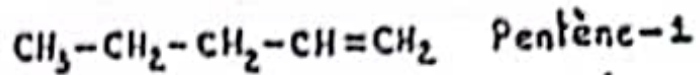
27 Formules semi-développées des Composés tels que $X = 5$

Pour $x = 5$, on obtient les composés de formule brute:

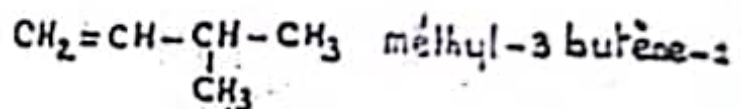
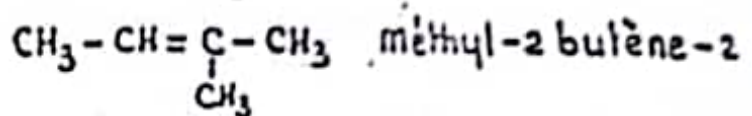
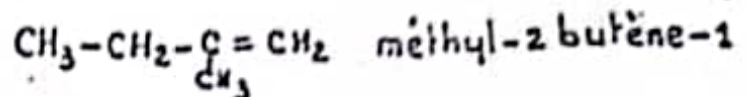


Il existe cinq alcènes correspondant à cette formule brute:

- deux alcènes linéaires:

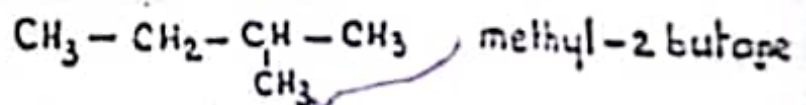


- trois alcènes ramifiés:



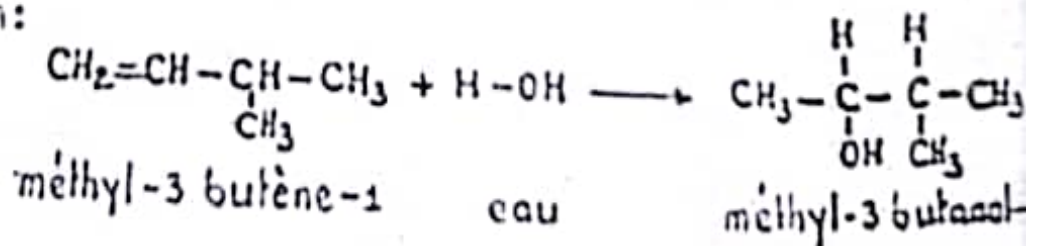
37 Hydrogénation:

Les trois alcènes ramifiés donne par hydrogénation le même alcool (méthyl-2 butane):



Il est impossible de conclure.

47 Hydratation: Seul le méthyl-3 butène-1 peut donner du méthyl-3 par hydratation:



Problème 2

Un mélange gazeux combustible est formé de 10cm^3 d'un carbure d'hydrogène et de 70cm^3 d'oxygène. Après combustion du mélange et refroidissement, on obtient un volume de gaz égal à 45cm^3 , dont les 2/3 sont absorbés par la potasse et le reste par le phosphore.

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

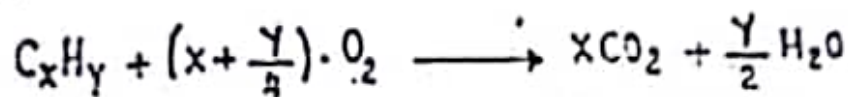
1. Trouver la formule brute du carbure
2. Calculer approximativement sa densité par rapport à l'air.
3. Ecrire les formules développées relatives aux divers isomères.

Résolution

1. Formule brute du carbure

soit C_xH_y la formule brute du carbure.

L'équation de combustion du carbure s'écrit:



le gaz absorbable par la potasse est le CO_2 .

$$\text{Donc: } V_{CO_2} = \frac{8}{9} V_G = \frac{8}{9} \cdot 45 = 40 \text{ cm}^3$$

le gaz absorbable par le phosphore est l'oxygène. Le volume d'oxygène restant après la combustion complète du carbure est donc:

$$V'_{O_2} = V_G - V_{CO_2} = 45 - 40 = 5 \text{ cm}^3$$

Le volume d'oxygène utilisé dans la combustion du carbure est:

$$V''_{O_2} = V_{O_2} - V'_{O_2} = 70 - 5 = 65 \text{ cm}^3$$

Nous pouvons donc écrire la proportionnalité suivante:

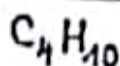
$$\frac{1}{10} = \frac{x + \frac{y}{4}}{65} = \frac{x}{40}$$

Nous en tirons:

$$\frac{x}{40} = \frac{1}{10} \longrightarrow x = 4$$

$$x + \frac{y}{4} = \frac{65}{10} \longrightarrow \frac{y}{4} = \frac{65}{10} - \frac{40}{10} \longrightarrow y = 10$$

La formule brute de l'hydrocarbure est donc:



C'est un butane.

2. Calcul de la densité du carbure

La réaction étudiée est une réaction d'estérification. Elle est réversible, lente, limitée et athermique.

2. Courbe de variation de $X = f(t)$.

Le nombre de moles d'acide transformé est :

$$n'_A = n_0 - n_A = 1 - n_A$$

D'après l'équation de la réaction, le nombre de moles d'ester formé est égal au nombre de moles d'acide disparu (transformé).

d'où

$$X = 1 - n_A$$

On en déduit le tableau donnant les valeurs de X aux différentes heures :

$t(h)$	0	1	2	3	4	5	6	7
$n_A(\text{moles})$	1	0,57	0,42	0,35	0,34	0,335	0,33	0,33
X	0	0,43	0,58	0,65	0,66	0,665	0,67	0,67

La courbe a l'allure indiquée sur la figure 1

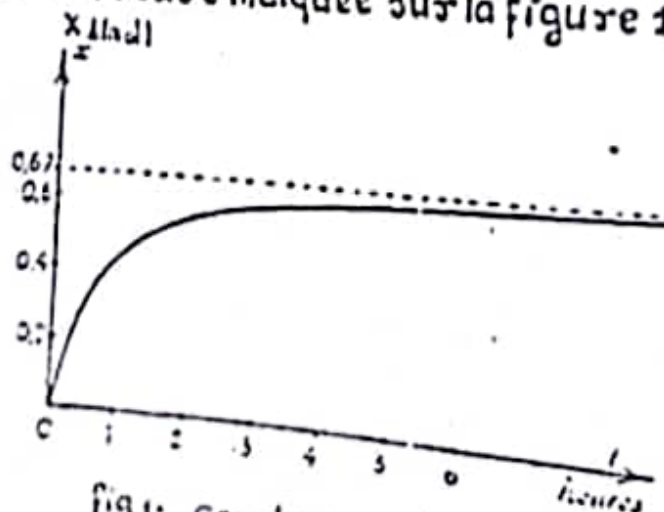


fig 1: courbe d'estérification

La pente de la sécante OA est numériquement égale à la vitesse moyenne de la réaction entre 0 et 1 heure.

$$tg \alpha = \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_1 - X_0}{t_1 - t_0} = \frac{0,43 - 0}{1 - 0} = 0,43 \text{ mol/h}$$

$$tg \alpha = 0,43 \text{ mol/h}$$

3. a) Formule moléculaire de l'ester.

On sait que: $d = \frac{M}{29}$.

La masse molaire du butane est:

$$M = 4 \times 12 + 10 = 58 \text{ g/mol}; \text{ alors } d = \frac{M}{29} = \frac{58}{29} = 2$$

d'où $d = 2$

3. Formules développées des divers isomères.

Il existe deux butanes isomères:

Le butane normal: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

et l'isobutane: $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ (ou méthyl-2 propane)

Problème 3

On introduit dans un eudiomètre 40 cm^3 du mélange éthylène, hydrogène, puis 130 cm^3 d'oxygène. Après passage de l'étincelle et refroidissement le volume de gaz restant est 94 cm^3 , dont 56 cm^3 sont absorbables par la potasse et le reste par le phosphore.

1. Ecrire les équations de combustion.
2. Trouver la composition du mélange initial.

Résolution

1. Équations de Combustion



2. Composition Volumétrique du mélange initial.

Soit x , y et z les volumes d'hydrogène, de méthane et d'éthylène dans le volume $V = 40 \text{ cm}^3$ du mélange initial.

$$\text{Ceci on a: } x + y + z = 40 \quad (1)$$

D'autre part, le volume de CO_2 absorbé par la potasse étant $V_{\text{CO}_2} = 56 \text{ cm}^3$

On a: $Y + 2Z = 56$ (2)

En fin, après absorption par la potasse, il reste un volume de:

$94 - 56 = 38 \text{ cm}^3$ d'oxygène (absorbable par le phosphore).

le volume d'oxygène utilisé dans la combustion du mélange est:

$V = 130 - 38 = 92 \text{ cm}^3$. On a donc:

$\frac{X}{2} + 2Y + 3Z = 92$ soit $X + 4Y + 6Z = 184$ (3)

d'où le système:

$$\begin{cases} X + Y + Z = 40 \\ Y + 2Z = 56 \\ X + 4Y + 6Z = 184 \end{cases}$$

Après résolution, on trouve: $X = 8 \text{ cm}^3$; $Y = 8 \text{ cm}^3$; $Z = 24 \text{ cm}^3$

d'où $V_{H_2} = 8 \text{ cm}^3$

$V_{CH_4} = 8 \text{ cm}^3$

$V_{C_2H_4} = 24 \text{ cm}^3$

Les Composés aromatiques

Problème 4

Compléter le tableau suivant, en plaçant oui ou non dans les cases, et en justifiant vos réponses.

Possibilité d'obtenir des	Alcanes	Alcènes	Composés aromatiques
additions	OUI	Non	OUI
substitutions	Non	OUI	OUI

- On part du styrène comportant un groupe phényle et un groupe vinyle $-CH=CH_2$.

/ Quelle est sa formule développée?

| A température ordinaire, en présence de nickel divisé, il y a addition d'hydrogène.

- lorsqu'on utilise 5g de styrène, il y a consommation de 1,12 l de gaz.

Soit $C_xH_yO_z$ la formule moléculaire de l'ester.
 Déterminons d'abord la composition centésimale de l'ester.

$$\%C = \frac{3}{11} \cdot \frac{m_{CO_2}}{m_S} \cdot 100 = \frac{3}{11} \cdot \frac{4,10}{0,51} \cdot 100 = 58,82\%$$

$$C\% = 58,8$$

$$\%H = \frac{1}{9} \cdot \frac{m_{H_2O}}{m_S} \cdot 100 = \frac{1}{9} \cdot \frac{0,45}{0,51} \cdot 100 = 9,8\%$$

$$H\% = 9,8$$

$$O\% = 100 - (C\% + H\%) = 100 - (58,8 + 9,8) = 31,4$$

$$O\% = 31,4$$

La masse molaire de l'ester est donnée par la loi d'Avogadro:

$$d = \frac{M}{29} \rightarrow M = 29d = 29 \cdot 3,51 = 101,79 \approx 102$$

$$M = 102 \text{ g/mol}$$

La relation de proportionnalité:

$$\frac{12x}{C\%} = \frac{y}{H\%} = \frac{16z}{O\%} = \frac{M}{100}$$

on déduit:

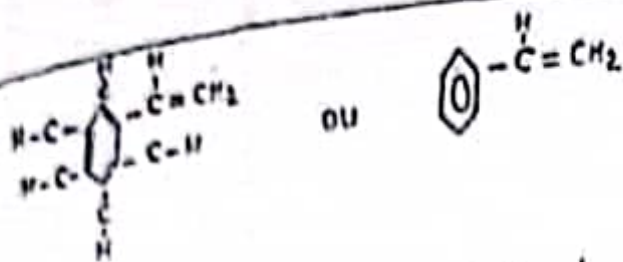
$$x = \frac{C\% \cdot M}{1200} = \frac{58,8 \cdot 102}{1200} = 4,99 \approx 5$$

$$x = 5$$

$$y = \frac{H\% \cdot M}{100} = \frac{9,8 \cdot 102}{100} = 9,99 \approx 10$$

$$y = 10$$

$$z = \frac{O\% \cdot M}{1600} = \frac{31,4 \cdot 102}{1600} = 2,00$$



b - Nombre d'atomes d'hydrogène additionné par molécule de styrène.

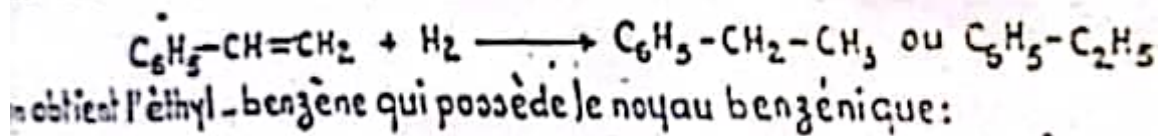
- La quantité de matière de styrène est:

$$\eta_{st} = \frac{m_{st}}{M_{st}} = \frac{5}{104} = 4,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\eta_{st} = 4,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

- La quantité de matière de l'hydrogène qui s'est additionnée est:

$$\eta_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_H} = \frac{4,11}{2,45} = 4,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \longrightarrow \quad \boxed{\eta_{H_2} = 4,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

On constate que: $\eta_{H_2} \approx \eta_{st}$; il s'est donc fixé 2 atomes d'hydrogène par molécule de styrène. L'équation bilan de la réaction s'écrit:



C'est donc un composé aromatique

- Nombre d'atomes d'hydrogène additionné par molécule de l'éthyl-benzène.

Les quantités de matière sont:

Désignons par m_A la masse de l'éthyl-benzène et par m_B celle du composé obtenu. On a:

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \quad \longrightarrow \quad M_B = M_A \cdot \frac{m_B}{m_A} = 106 \cdot \frac{5,28}{5}$$

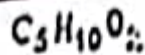
$$\boxed{M_B = 111,936 \text{ g/mol}}$$

Puisqu'il s'est produit une réaction d'addition, la masse des n atomes est d' H_2 est:

$$M_H = M_B - M_A = 111,936 - 106 = 5,936 \approx 6 \text{ g}$$

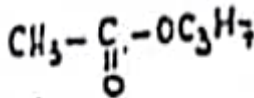
il s'est donc fixé 6 atomes d'hydrogène par molécule d'éthyl-benzène. nous pouvons prévoir le résultat: il ne restait que la liaison double

La formule moléculaire de l'esther est donc :



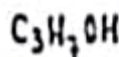
b- Formule moléculaire de l'alcool.

L'alcool étant estérifié par de l'acide acétique, la formule semi-développée de l'esther est :



R est donc un radical propyle : C_3H_7 .

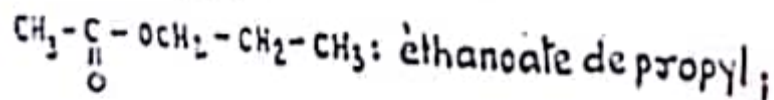
L'alcool estérifié est donc un propanol de formule



4- Formules développées possibles de l'esther.

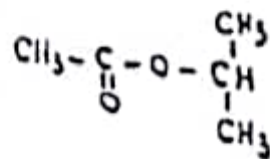
Nous avons deux possibilités

- Le radical R est linéaire :



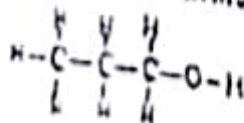
Correspondant à l'alcool primaire : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ propanol-1

- Le radical R est ramifié :



Correspondant à l'alcool secondaire : $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ Propanol-2

Comme la limite d'estérification est 0,67 ; il s'agit d'un alcool primaire, donc du premier ester. L'alcool utilisé est donc le propanol-1 de formule développée :



5. Isomères de l'esther.

- Formule générale d'un acide : $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$

- Formule générale d'un alcool : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$

hydrogène. Le volume molaire des gaz est $V_M = 24,5 \text{ l. mol}^{-1}$. Combien d'atomes d'hydrogène s'est-il additionné par molécule de styrène? Écrire l'équation-bilan de la réaction, nommer le corps obtenu. Est-ce un composé aromatique?

3- A température de l'ordre de 200°C , en présence de nickel, sous forte pression (150 bars), on fait agir du dihydrogène sur 5g d'ethylbenzène. On obtient 5,28g d'un composé organique provenant de l'addition d'hydrogène sur l'ethylbenzène. Combien d'atomes d'hydrogène s'est-il additionné par molécule d'ethylbenzène?

Pouvait-on prévoir ce résultat?

Écrire l'équation-bilan de la réaction, nommer le corps obtenu. Est-ce un composé aromatique?

Résolution

1- Tableau à compléter:

- Les alcanes sont saturés, ils ne donnent que des substitutions.
 - Les alcènes ont une liaison supplémentaire à 2 électrons, localisée. Cette liaison fragile ne permet pas les réactions de substitution; les alcènes ne donnent que des additions.
 - Les composés aromatiques ont une liaison supplémentaire délocalisée sur le noyau aromatique, suffisamment robuste pour permettre des substitutions mais qui peut cependant se rompre pour donner des additions.
- Donc les réponses

Possibilité d'obtenir des	Alcanes	Alcènes	Composés aromatiques
Additions	NON	OUI	OUI
Substitutions	OUI	NON	OUI

2- a) Formule du styrène.

Le styrène a pour formule développée:

Formule de l'esther correspondant: $C_{n-1}H_{2n-1}-COO-C_mH_{2m+1}$
 On doit avoir: $n-1+1+m=5 \rightarrow n+m=5$

Le tableau ci-dessous donne les réponses aux questions posées:

n	m	Acide	Alcool	Ester	Nom de l'esther
1	4	HCOOH	C_4H_9OH	$HCOOC_4H_9$	Formiate de butyle
2	3	CH_3COOH	C_3H_7OH	$CH_3COOC_3H_7$	acétate de propyle
3	2	C_2H_5COOH	C_2H_5OH	$C_2H_5COOC_2H_5$	Propanoate d'éthyle
4	1	C_3H_7COOH	CH_3OH	$C_3H_7COOCH_3$	butanoate de méthyle

Problème 9 (Bac 91 SE)

Un ester a été préparé en faisant réagir de l'alcool éthylique sur un acide organique A. L'oxydation totale de 0,660 g de cet ester donne 1,32 g de CO_2 et 0,54 g d'eau. La densité de vapeur de cet ester étant égale à 3, trouver sa formule moléculaire, sa formule développée ainsi que celle de l'acide organique correspondant.

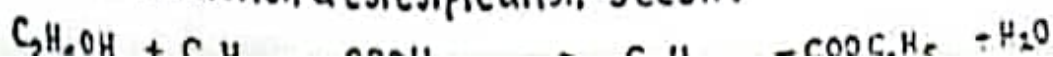
Quelle est la formule moléculaire générale d'un ester obtenu par l'action d'un acide organique, homologue de l'acide acétique, sur un alcool, homologue de l'alcool éthylique?

L'un de ces esters a une densité de vapeur par rapport à l'air égale à 4,01 et il réagit sur la soude en donnant un sel dont la masse est les $\frac{24}{29}$ de la sienne. Trouver les formules développées de cet ester ainsi que celles de l'acide organique et de l'alcool primaire qui lui correspondent.

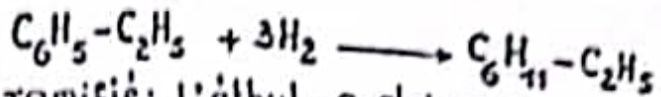
Résolution

Formules de l'esther:

l'équation de la réaction d'estérification s'écrit:



liée d'un noyau benzénique qui permet l'addition de 6 atomes d'hydrogène. L'équation bilan de la réaction s'écrit:



On obtient un cyclane ramifié: L'éthyl-cyclohexane. Ce dernier possède plus la liaison supplémentaire délocalisée: Ce n'est donc pas un composé aromatique.

Problème 5

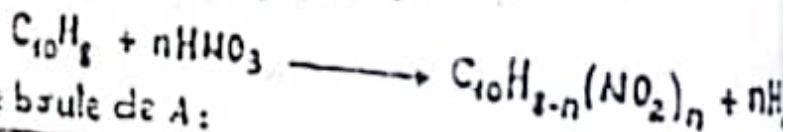
On fait agir de l'acide nitrique concentré sur du naphthalène $C_{10}H_8$. On obtient un composé A comportant n groupes nitro par molécule.

- 1- Déterminer la formule brute de A en fonction de n .
- 2- Le composé A obtenu contient en masse 8,1% d'élément azote. Quelle est la formule brute de A?
- 3- Quelles sont les formules développées possibles?

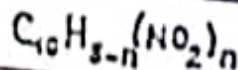
Résolution

- 1- Formule brute de A en fonction de n .

L'équation-bilan de la nitration s'écrit:



On obtient ainsi la formule brute de A:



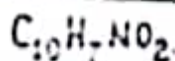
- b- Formule brute de A:

La masse molaire de A est: $M_A = 12 \cdot 10 + 8 - n + 14n + 32n = 128 + 45n$.

D'après le pourcentage:

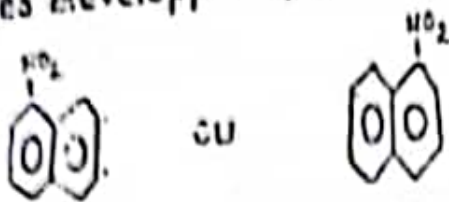
$$\frac{14n}{\%N} = \frac{128 + 45n}{100} \longrightarrow n = 1$$

La formule brute de A est donc:



- c- Formules développées possibles:

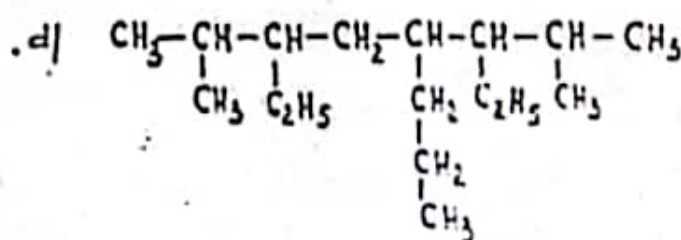
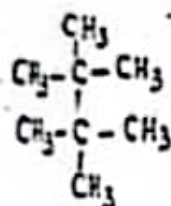
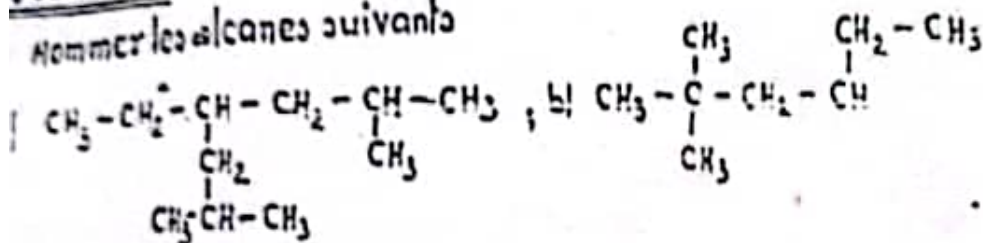
4a deux formules développées possibles, donc deux nitroisotomères:



EXERCICES ET PROBLEMES PROPOSES ALCANES - CYCLANES - ALCENES - ALCYNES.

Problème 6

Nommer les alcanes suivants



On part de 10g d'un alcane A, 15% de cet alcane en réagissant avec le dichlore à chaud se transforme en composé B dont le nom est dichloro-1,3 diméthyl-2,4 pentane

a) Déterminer A.

b) Quelle masse de B obtient-on ?

Rép: a) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$; b) $m = 2,55\text{g}$.

Problème 7

1) Donner les formules développées ou semi-développées du :

a) méthyl-hexane ; b) diméthyl-3,5 heptane ; c) éthyl-2 diméthyl-3,5 hexane ; d) triméthyl-3,4,5 propyl-5 ; e) éthyl-1 diméthyl-2,2 cyclohexane

II/ Deux alcanes A et B, non cycliques, ont la même masse molaire.

1/ Sont-ils isomères?

2/ Par combustion d'une masse m de A (ou de B) on obtient $2,4\text{ g}$ de dioxyde de carbone et $13,5\text{ g}$ d'eau. Quelle est la formule brute de A (ou B)? Déterminer m .

3/ A donne trois dérivés dichlorés, B en donne plus de trois. Déterminer A et B (formules développées et noms). Combien de dérivés dichlorés?

Rép: II - 2/ C_4H_{10} ; $m = 8,7\text{ g}$.

Problème 8

I - Un carbure d'hydrogène a pour formule brute C_7H_{14} et ne donne pas de réactions d'addition.

Ecrire les différentes formules semi-développées possibles et les nommer (on ne tiendra pas compte des cycles à moins de 5 carbones).

II - Deux hydrocarbures A et B ont la même formule brute C_xH_y . Le densité par rapport à l'air est égale à 2,4 et la combustion de ces corps libèrent $9,43\text{ g}$ de dioxyde de carbone.

1 - Quelle est la masse molaire de A et B?

2 - Quelle est leur formule brute?

3 - Le corps A réagit facilement avec le dichlore gazeux, sans donner de dégagement de chlorure d'hydrogène. Que peut-on conclure sur sa nature?

4/ Le corps B réagit lentement avec le dichlore, en libérant du chlorure d'hydrogène. Une analyse spectroscopique indique aussi que B ne renferme aucun groupement CH_3 . Quel est le corps B?

Rép: II - 1/ $M \approx 70\text{ g/mol}$; 2/ C_5H_{12} ; 3/ A $\Rightarrow$ alcène ; 4/ B cycloalcane

Problème 9

calcul de la masse de carbone;

$$m_C = \frac{12}{44} m_{CO_2} = \frac{3}{11} m_{CO_2} = \frac{3}{11} \cdot 1,32 = 0,36$$

$$\boxed{m_C = 0,36 \text{ g}}$$

calcul de la masse de l'hydrogène;

$$m_H = \frac{2}{18} m_{H_2O} = \frac{1}{9} m_{H_2O} = \frac{1}{9} \cdot 0,54 = 0,06 \text{ g}$$

$$\boxed{m_H = 0,06 \text{ g}}$$

Par suite, la masse d'oxygène contenue dans les 0,66 g de l'ester

$$m_O = m_s - (m_C + m_H) = 0,66 - (0,36 + 0,06) = 0,24 \text{ g}$$

$$\boxed{m_O = 0,24 \text{ g}}$$

Une valeur approchée de la masse molaire de l'ester est donnée par la loi d'Avogadro - Ampère:

$$d = \frac{M}{29} \Rightarrow M = 29 \cdot d = 29 \cdot 3 = 87$$

$$\boxed{M = 87 \text{ g/mol}}$$

Soit $C_x H_y O_z$ la formule moléculaire de l'ester.

$$\text{On a: } \frac{12x}{m_C} = \frac{y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{M}{m_s}$$

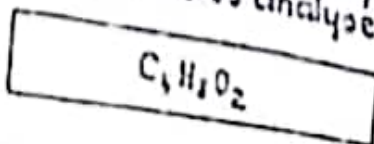
D'où on en déduit:

$$x = \frac{M \cdot m_C}{12 \cdot m_s} = \frac{87 \cdot 0,36}{12 \cdot 0,66} = 3,9 \approx 4 \Rightarrow \boxed{x = 4}$$

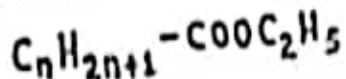
$$y = \frac{M \cdot m_H}{m_s} = \frac{87 \cdot 0,06}{0,66} = 7,9 \approx 8 \Rightarrow \boxed{y = 8}$$

$$z = \frac{M \cdot m_O}{16 \cdot m_s} = \frac{87 \cdot 0,24}{16 \cdot 0,66} = 1,97 \approx 2 \Rightarrow \boxed{z = 2}$$

La formule moléculaire de l'ester analysé est donc:



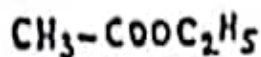
La formule semi-développée déduite de l'équation d'estérification est:



$$n = 1$$

Il en doit avoir: $n+1+2 = 4 \rightarrow n = 4-3 = 1$

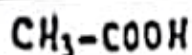
La formule semi-développée de l'ester.



éthanoate
d'éthyl

La formule semi-développée de l'acide organique correspondant

est donc:



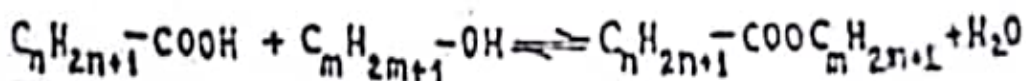
acide
éthanoïque

2. Formule générale de l'ester.

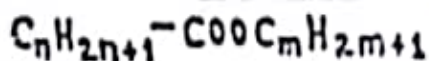
- Formule générale des acides: $C_n H_{2n+1} - COOH$

- Formule générale des alcools: $C_m H_{2m+1} - OH$

- La formule générale des esters correspondants résulte de la réaction d'estérification:



La formule générale des esters correspondants.



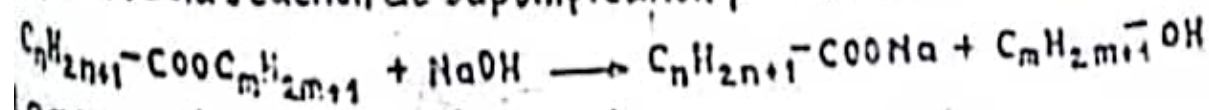
- Formules développées de l'ester, de l'acide et de l'alcool Primaire.

La masse molaire approchée de l'ester est:

$$M = 29d = 29 \cdot 4,01 = 116,29 \text{ g/mol}$$

$$M = 116,29 \text{ g/mol}$$

L'équation de la réaction de saponification par la soude s'écrit:



La masse molaire du sel obtenu est:

$$M' = 14n + 68 \quad ; \quad \text{or } M' = \frac{24}{29} M \rightarrow 14n + 68 = \frac{24}{29} \cdot 116,29 = 2$$

$$n = 2$$

D'autre part, la masse molaire de l'ester est:

92

Problème 12'

On désire obtenir 750 g de méthyl-2 propène en faisant réagir du dihydrogène sur un alcène convenable en présence d'un catalyseur (nickel en poudre).

1/ Représenter et nommer cet alcène. Présente-t-il l'isomère Z-E ?

2/ Quel est le volume de dihydrogène à utiliser dans les conditions du laboratoire ($t = 19^\circ\text{C}$; $P = 1,02 \text{ atm}$) ?

3/ Le dihydrogène est préparé par réaction du zinc sur l'acide chlorhydrique concentré. Quelle est la masse de zinc nécessaire ?

On donne: $V_H = 22,4 \text{ l}$; $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$; $Zn = 65,4$.

Rép: 1/ $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$: méthyl-2 propène.

2/ $V_{H_2} = 367 \text{ l}$; 3/ $m_{Zn} = 1,022 \text{ kg}$.

Problème 13'

On fait agir, dans certaines conditions, du difluor F_2 sur du méthane. On obtient un fréon de formule CH_xF_y .

1/ Déterminer x et y sachant que ce fréon contient 86,4% en masse d'élément fluor. 2/ Que peut-on dire de la structure géométrique de la molécule de ce fréon ? 3/ a/ Ecrire l'équation-bilan de la réaction à l'aide de formules brutes. b/ On part de 100 m^3 de méthane, mesurés dans les conditions normales. Quelle masse de fréon obtient-on sachant que le rendement de la réaction est 30% ?

4/ Les fréons sont désignés par trois nombres entiers (n_1, n_2, n_3) tels que

$n_1 + 1$ est le nombre d'atomes C;

$n_2 - 1$ est le nombre d'atomes H;

n_3 est le nombre d'atomes F.

Exemple: F041 représente CH_3F

Avec cette convention, donner la formule brute du fréon CH_xF_y

Rép: 1/ $x = 0$; $y = 4$; 2/ b/ $m = 11,72 \cdot 10^4 \text{ kg}$; 4/ F014.

un hydrocarbure, non cyclique, contient en masse 6 fois plus d'élément carbone que d'élément hydrogène.

1) Est-ce un alcane, un alcène, un alcyne ?

2) Sachant que son insaturation est 17,86 mol de doubles liaisons par kilogramme d'hydrocarbure ; quelle est sa formule brute ?

3) Quelle est sa formule développée sachant que cet hydrocarbure est un mélange de deux stéréoisomères ?

Rép: 1) Alcène ; 2) C_4H_8 .

Problème 10

Un alcane non cyclique, a pour densité par rapport à l'air $d = 3,93$;

son nom est ? ... -3 ? ... -2 pentane.

Déterminer sa formule développée.

L'un de ses isomères de chaîne ne comprend qu'une ramification tertiaire, quel est cet isomère ?

Rép: 1) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ & & | & & | & & \\ & & \text{CH}_3 & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \end{array}$; 2) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{C}_2\text{H}_5 & & \end{array}$

Éthyl - 3 hexane

Problème 11

On fait brûler 5cm^3 d'un composé gazeux A (hydrocarbure non cyclique). On obtient 10cm^3 de dioxyde de carbone. Quelles sont les trois formules développées possibles de A ? Les volumes sont mesurés dans les mêmes conditions.

On additionne à 5cm^3 de A du dichlore jusqu'à obtenir un composé saturé B. On consomme ainsi 10cm^3 de dichlore.

Quel est le nom de A ? Quel est le nom de B ?

Rép: 1) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$; $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; $\text{CH} \equiv \text{CH}$.

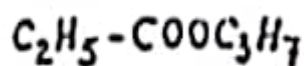
A: éthyne (ou acétylène) ; B: tétrachloro - 1, 1, 2, 2 éthane.
 C_2H_2 $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$

$$M = 14(n+m) + 46 \longrightarrow n+m = \frac{M-46}{14} = \frac{116,29-46}{14} = 5$$

$$n+m = 5 \longrightarrow m = 5-n$$

$$n = 2 \longrightarrow m = 5-2 = 3$$

D'où la formule semi développée de l'ester



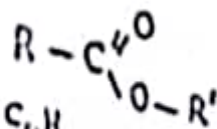
Comme $n+m = 5$, on en déduit les différentes formules semi-développées de l'ester et celles de l'acide organique et de l'alcool primaire qui lui correspondent:

n	m	Acide $C_nH_{2n+1}COOH$	Alcool $C_mH_{2m+1}OH$	Ester $C_nH_{2n+1}COOC_mH_{2m+1}$
0	5	HCOOH	$C_5H_{11}OH$	$HCOO-C_5H_{11}$
1	4	CH_3-COOH	C_4H_9OH	$CH_3-COOC_4H_9$
2	3	C_2H_5-COOH	C_3H_7OH	$C_2H_5-COOC_3H_7$
3	2	C_3H_7-COOH	C_2H_5OH	$C_3H_7-COO-C_2H_5$
4	1	C_4H_9-COOH	CH_3OH	$C_4H_9-COOCH_3$

Remarque: ici $m \neq 0$ car, si $m = 0$, on aurait $H-OH$ qui correspond à la molécule d'eau; ce qui serait contraire à l'énoncé.

Problème 20

Un ester A a pour formule:



R et R' étant des radicaux alkyles $-C_nH_{2n+1}$

La masse molaire de cet ester A est $M = 116 \text{ g/mol}$.

Par hydrolyse de cet ester, on obtient deux composés B et C:

1. Écrire l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.

2. Le composé B obtenu est un acide carboxylique. On en prélève une masse $m = 1,5 \text{ g}$ que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution

3- Quel volume d'oxygène, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, doit-on utiliser pour brûler complètement 7,8 g de benzène ?

Rép: 1- $(CH)_n$; 2- $M = 78,6$; C_6H_6 ; 16,16. .

Problème 19

L'analyse de 0,56 g d'un dérivé benzénique a fourni 1,35 g de gaz carbonique et 0,50 g d'eau. La densité de sa vapeur est de 4 environ.

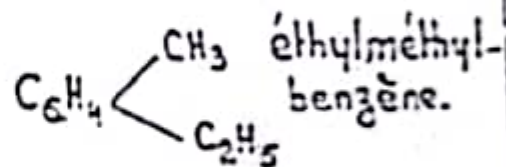
Déterminer:

- 1- sa composition centésimale ;
- 2- sa formule moléculaire
- 3- Quelques formules développées correspondant à cette formule moléculaire

Rép: 1- $C\% = 90,1$; $H\% = 9,9$; 2- C_9H_{12} ;

3- $C_6H_5(CH_3)_3$: triméthylbenzène ;

$C_6H_5-C_3H_7$ Propylbenzène.



Problème 20

On réalise la combustion complète de 1 kg de benzol, mélange d'hydrocarbure aromatique comportant en masse 80% de benzène, 15% de méthylbenzène et 5% de diméthylbenzène (ou xylène).

1- Ecrire les équations chimiques des combustions complètes.

2- Déterminer le volume de dioxygène, mesuré dans les conditions normales, nécessaire à cette combustion. En déduire le volume d'air correspondant, en admettant que l'air renferme 1/5 de son volume d'oxygène.

Rép: 2- $V_{O_2} = 2160 \text{ l}$; $V_{air} = 10,8 \text{ m}^3$.

Mr. KONATE CHEICKNA (CHEICK)
Ingénieur Electromécanicien

COMPOSES AROMATIQUES

Problème 14

On a hydrogéné du benzène en envoyant un mélange de vapeur de
et hydrocarbure et d'hydrogène sur du nickel réduit à 200°C.
On a obtenu un carbure d'hydrogène dont on a oxydé complètement
ne masse de 0,42 g. Les produits de cette combustion ont été envoyés
dans un tube à ponce sulfurique puis dans une solution de potasse.
La masse de la ponce sulfurique augmente de 0,54 g ; Celle de la potas-
se de 1,32 g. On demande la composition centésimale de l'hydrocarbure
non analysé, puis sa formule moléculaire sachant que sa densité de
vapeur par rapport à l'air est 2,9.

Ex: %C = 75,7% ; %H = 14,3% ; C_6H_{12}

Problème 15

On chauffe jusqu'à décomposition complète 2 kg de Carbonate de calcium
pur. Le résidu solide est ensuite chauffé au four électrique avec un ex-
cès de charbon et le produit obtenu est traité par l'eau.

Calculer le volume gazeux obtenu, mesuré dans les Conditions nor-
males. On supposera les réactions complètes et les rendements parfaits.
Quelle est la masse maximale de benzène que l'on pourrait obtenir à
partir de ce gaz ?

On transforme totalement ce benzène en mononitrobenzène
avec de l'acide nitrique pur faut-il...

est obtenue en dosant par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 2 \text{ mol/l}$. L'équivalence a lieu lorsque l'on a versé $V = 12,5 \text{ cm}^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium.

Quelle est la masse molaire du composé B ?

Donner sa formule semi-développée et son nom.

a) Déterminer la formule brute du composé C et donner ses différents isomères.

En déduire les différentes formules semi-développées possibles pour l'ester A. Donner dans chaque cas envisagé le nom de l'ester.

L'oxydation de C conduit à un composé D qui donne avec la D.N.P.H. un précipité jaune mais est sans action sur le réactif de Schiff.

Quels sont la formule semi-développée et le nom de D ?

Quel est le composé C ?

Donner maintenant la formule semi-développée de l'ester.

2- a) $M_0 = 60 \text{ g/mol}$; b) $\text{CH}_3\text{-COOH}$; 3- a) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$; 4 isomères

1- sont : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$: butanol-1

2- $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$: butanol-2 ; $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$: méthyl-2 propanol-1

3- $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$: méthyl-2 propanol-2

4- $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$: éthanoate de butyl

5- $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$: éthanoate de méthyl-1 propyl

6- $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$: éthanoate de méthyl-2 propyl

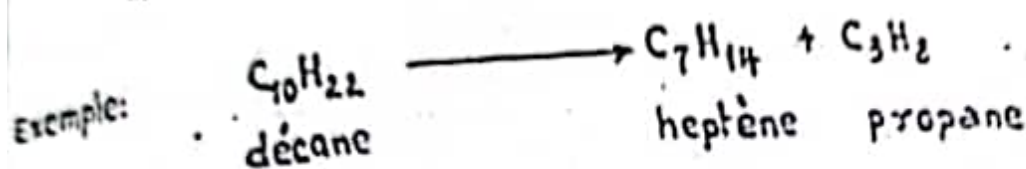
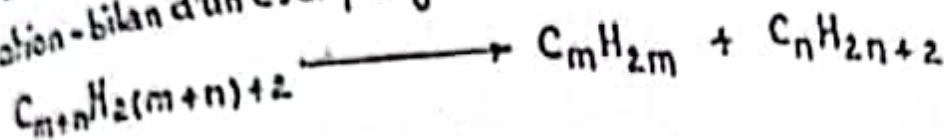
7- $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-C(CH}_3\text{)(CH}_3\text{)-CH}_3$: éthanoate de diméthyl-1,1 éthyl

Cl Ester: R-C(=O)-R'

IL existe plusieurs techniques de craquage:

• Le craquage thermique: est la décomposition à haute température d'un alcane en un alcène et un alcane de masse molaire plus faible.

L'équation-bilan d'un craquage thermique s'écrit:



• Le Vapocraquage: est un craquage thermique qui s'effectue sous faible pression vers $800^\circ C$ en présence d'eau. IL sert à préparer des alcènes et des diènes indispensables à la pétrochimie.

• Le craquage catalytique: est un craquage qui fait intervenir un catalyseur. IL s'opère vers $500^\circ C$ sous pression atmosphérique. IL permet d'obtenir des essences d'indice d'octane élevé avec un bon rendement.

• Le craquage à l'hydrogène ou hydrocraquage.

C'est un craquage catalytique associé à une hydrogénation.

• Le reformage et l'isomérisation.

Le but des pétroliers est d'obtenir des carburants à haut indice d'octane. Pour ce faire, deux procédés:

• Le reformage catalytique qui consiste à:

- déshydrogéner les cyclanes en carbures aromatiques,

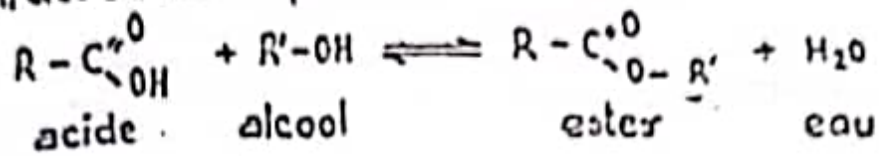
- cycliser les alcanes par déshydrogénation;

• L'isomérisation qui transforme les alcanes linéaires en alcanes ramifiés.

Exemple de déshydrogénation d'un cyclane:

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse se font simultanément. Elles conduisent à un équilibre chimique. On le représente par une double flèche $\rightleftharpoons$.

L'équation - bilan des réactions précédentes s'écrit :



La réaction est dite réversible.

Caractères des réactions d'estérification-hydrolyse.

Les réactions d'estérification-hydrolyse sont des réactions :

Lentes, athermiques, et limitées.

Influences des facteurs sur l'équilibre d'estérification-hydrolyse

La limite d'estérification-hydrolyse est indépendante de la température (réactions athermiques).

La présence d'un catalyseur ne modifie pas la limite de l'estérification-hydrolyse (elle permet toutefois de l'atteindre plus rapidement).

La limite de l'équilibre d'estérification-hydrolyse est indépendante de la nature de l'acide; elle ne dépend que de la classe de l'alcool.

La limite de l'équilibre dépend des proportions initiales (d'acide et d'alcool ou d'ester et d'eau.)

On constate en effet que pour un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, la quantité d'ester à l'équilibre est de :

0,67 mol environ pour un alcool primaire ;

0,60 mol environ pour un alcool secondaire ;

0,05 mol environ pour un alcool tertiaire.

On peut déplacer un équilibre jusqu'à rendre la réaction totale, en prélevant au fur et à mesure l'un des produits formés.

- PETROLES ET GAZ NATURELS

1/ Origine:

Les pétroles et les gaz naturels sont des mélanges complexes d'hydrocarbures: alcanes (linéaires ou ramifiés), cyclanes, et hydrocarbures aromatiques.

Ils résultent de la lente décomposition d'organismes d'origine animale ou végétale vivant à la surface du globe, particulièrement en milieu aquatique.

2/ Raffinage du pétrole brut.

Les principales opérations de traitement des pétroles, qui constituent le raffinage, ont pour but de:

- séparer les divers constituants en plusieurs fractions ou « Coupes » de volatilité croissante par un traitement physique: la distillation fractionnée;

- obtenir des hydrocarbures qui n'entrent pas dans la composition des pétroles (cas des alcènes) ou qui existent en proportion insuffisante (alcanes de faible masse molaire) par des traitements chimiques: craquage, réformage, isomérisation.

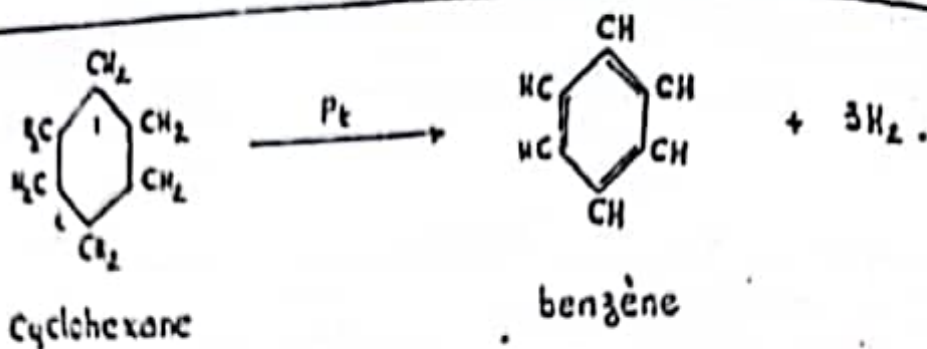
a/ La distillation fractionnée,

La distillation permet de séparer les pétroles bruts en fractions de températures d'ébullition voisines.

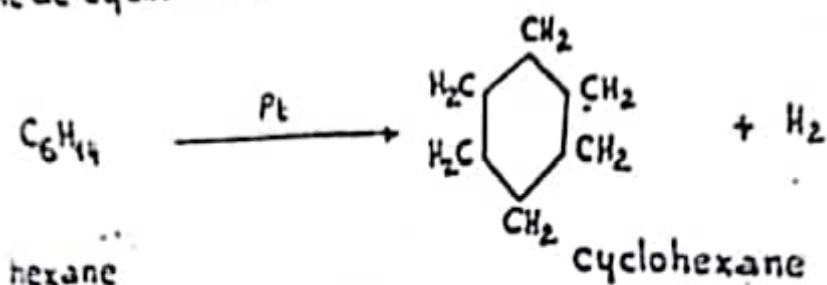
Elle ne prétend pas de trier les hydrocarbures par famille chimique.

b/ Le craquage

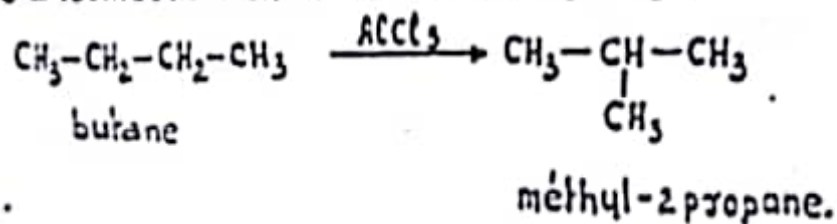
Le craquage transforme les hydrocarbures lourds en hydrocarbures légers par rupture de liaisons carbone-carbone.



Exemple de cyclisation d'un alcane linéaire:



Exemple d'isomérisation d'un alcane linéaire:



3) Les gaz naturels.

Ils contiennent essentiellement des hydrocarbures légers (notamment à très forte proportion de méthane CH_4 (80% environ). On rencontre aussi d'autres gaz tels que: H_2 , CO_2 , H_2S ...

4) Importance:

Les pétroles et les gaz naturels deviennent de grands produits industriels ou domestiques:

- sources d'énergie,
- sources de matières premières pour l'industrie chimique.

5) Place du pétrole et du gaz naturel dans la consommation mondiale d'énergie primaire.

① Pour mesurer l'énergie libérée sous forme de chaleur, les industriels utilisent une unité appelée « tonne d'équivalent pétrole ». Cette unité

représente l'énergie libérée par la combustion complète de 1000 kg (ou 1 m³) de pétrole.

$$1 \text{ tep} = 4,2 \cdot 10^{10} \text{ J}$$

On admet:

② La consommation énergétique mondiale en 1986 a été de 76,10 tep. Le gaz naturel fournit environ 20% de cette énergie, le pétrole 31%, le charbon 30%, et l'électricité (centrales hydroélectriques et nucléaires) 12%. Malgré la forte progression de l'énergie nucléaire, les combustibles fossiles représentent près de 90% de l'énergie consommée dans le monde.

$$1 \text{ tep} = 1,5 \text{ tcc}$$

tcc = tonne d'équivalent charbon.

EXERCICES ET PROBLEMES RESOLUS

Problème 1

L'heptane, de formule C_7H_{16} , est utilisé dans un moteur d'automobile; le moteur en consomme 4,5 l aux 100 km lorsque sa vitesse est 72 km/h; la puissance étant alors 9 kW.

Sachant que la masse volumique de l'heptane est 720 kg/m³ et qu'il fournit en brûlant $4,6 \cdot 10^7 \text{ J/kg}$; Calculez le rendement du moteur.

Rép: $R = 30\%$.

Résolution

Calcul du rendement du moteur.

L'équation de la combustion complète de l'heptane est:



Le rendement du moteur est le rapport de l'énergie mécanique fournie par le moteur par l'énergie fournie au cours de la combustion complète du carburant.

$$r = \frac{W}{Q}$$

LES COMPOSES ORGANIQUES OXYGENES

$C_xH_yO_z$
ALCOOLS ETHERS - OXYDES
ALDEHYDES CETONES
ACIDES CARBOXYLIQUES ESTERS

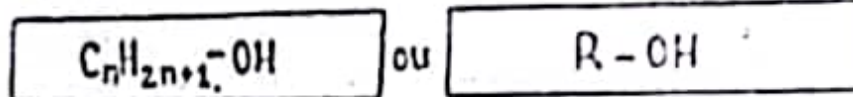
Alcools et ethers - oxydes

Les alcools.

Définition: On appelle alcool tout composé organique dont la formule possède un groupe hydroxyle $-OH$ lié à un carbone tétragonal.

Formule générale:

La formule des alcools dérive de celle des alcanes par substitution d'un atome d'hydrogène par le groupe hydroxyle $-OH$:



R étant un radical alkyle.

exemple: $n=2 \longrightarrow C_2H_5OH$ alcool éthylique ou éthanol.

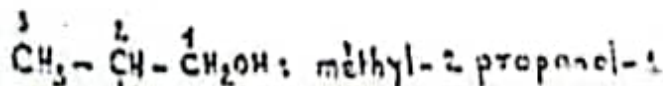
Nomenclature

Pour désigner un tel alcool, on part du nom de l'alcane dont il dérive et y remplace le "e" final par le suffixe ol.

exemple: CH_3OH : méthanol; CH_3-CH_2OH : éthanol.

Isomérisie de position:

Pour différencier deux isomères de position, on numérote les atomes de carbone à partir d'une extrémité de la chaîne la plus longue de façon le carbone qui porte le groupe $-OH$ ait l'indice le plus possible.



- calcul de w .

Le temps nécessaire pour parcourir 100 km est:

$$x = vt \implies t = \frac{x}{v} = \frac{100 \cdot 10^3}{20} = 5 \cdot 10^3 \text{ s}$$

L'énergie mécanique fournie est telle que:

$$P = \frac{w}{t} \implies w = P \cdot t = 9 \cdot 5 \cdot 10^3 = 45 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

$$w = 4,5 \cdot 10^4 \text{ kJ}$$

- calcul de Q .

La masse d'essence consommée pour parcourir les 100 km est:

$$f = \frac{m}{V} \implies m = f \cdot V = \frac{720 \cdot 4,5}{1000} = 3,24$$

L'énergie calorifique fournie est:

$$Q = q \cdot m = 4,6 \cdot 10^7 \cdot 3,24 = 1,5 \cdot 10^8 \text{ J}$$

$$Q = 1,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Le rendement du moteur est donc:

$$\eta = \frac{w}{Q} = \frac{4,5 \cdot 10^4}{1,5 \cdot 10^5} = 0,3$$

$$\eta = 30\%$$

Problème 2

Un butane commercial contient en volume 95% de butane (C_4H_{10}) et 5% de pentane (C_5H_{12}). Calculer:

- 1) sa densité par rapport à l'air;
- 2) La quantité de chaleur fournie par la combustion de 1 m^3 de ce gaz pris à 15°C sous la pression de 760 mm de mercure, sachant que la combustion d'une mole de carbure saturé en C_n dégage

$$Q = 52 + 152,7n \text{ kcal.}$$

Masse d'un litre d'air dans les conditions normales: 1,293 g.

Rép: 1) $d = 2,02$; 2) $Q = 29500 \text{ kcal.}$

La combustion de 100 moles du butane commercial (95% de C_4H_{10} et 5% de C_3H_8) est:

$$Q_3 = 687,8 \cdot 95 + 846,5 \cdot 5 = 69573,5 \text{ kcal} \quad \boxed{Q_3 = 69573,5 \text{ kcal}}$$

Le nombre de moles contenues dans 1 m^3 de gaz est:

$$PV = nRT \implies n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 1000}{0,082 \cdot 288} = 42,344 \text{ mol.}$$

La quantité de chaleur fournie par la combustion de 1 m^3 de gaz est:

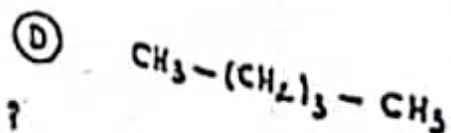
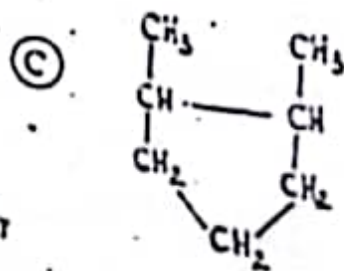
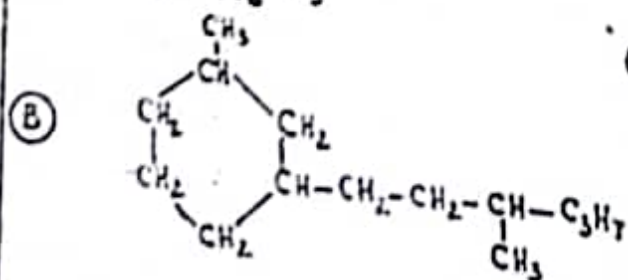
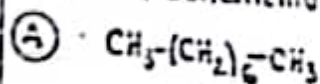
$$Q = \frac{42,344 \cdot 69573,5}{100} = 29460,2 \text{ kcal} = 29,460 \cdot 10^3 \text{ kcal}$$

soit

$$\boxed{Q_4 = 29500 \text{ kcal}}$$

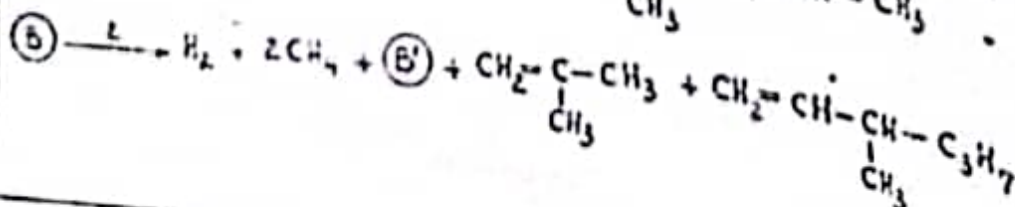
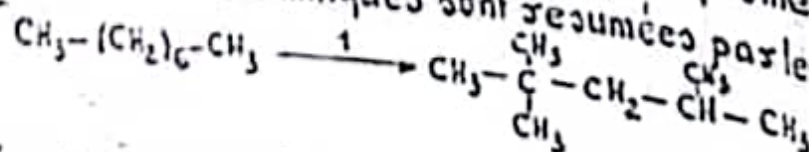
Problème 3

1) On considère les quatre hydrocarbures suivants, qui sont contenus dans un échantillon de pétrole brut:



Ces hydrocarbures sont-ils saturés?

2) Grâce à des opérations chimiques on transforme (A), (B), (C) et (D). Ces transformations chimiques sont résumées par les équation-bilan:



— Résolution —

1) Densité par rapport à l'air

La densité d'un gaz par rapport à l'air, est le rapport entre la masse d'un certain volume du gaz et la masse du même volume d'air, pris dans les mêmes conditions de température et de pression:

$$d = \frac{M}{M'}$$

Les masses molaires du butane et du pentane sont respectivement égales à 58 g et 72 g.

Les 100 moles de gaz commercial ont une masse:

$$M = 58.95 + 72.5 = 5870 \text{ g}$$

$$M = 5870 \text{ g.}$$

Dans les conditions normales 1 mole de gaz occupe un volume de 22,4 l.

Donc on a:

1 mole	→	22,4 l	→	V ₀ = 2240 l.
100 moles	→	V ₀		

La masse de 100 moles d'air est:

$$M' = 1293 \cdot 2240 = 2900 \text{ g}$$

$$M' = 2900 \text{ g.}$$

La densité du gaz est donc:

$$d = \frac{M}{M'} = \frac{5870}{2900} = 2,02$$

$$d = 2,02$$

Quantité de chaleur fournie par la combustion de 1 m³ de gaz.

Les équations de combustion complète de butane et de pentane sont:



En brûlant, une mole de butane dégage:

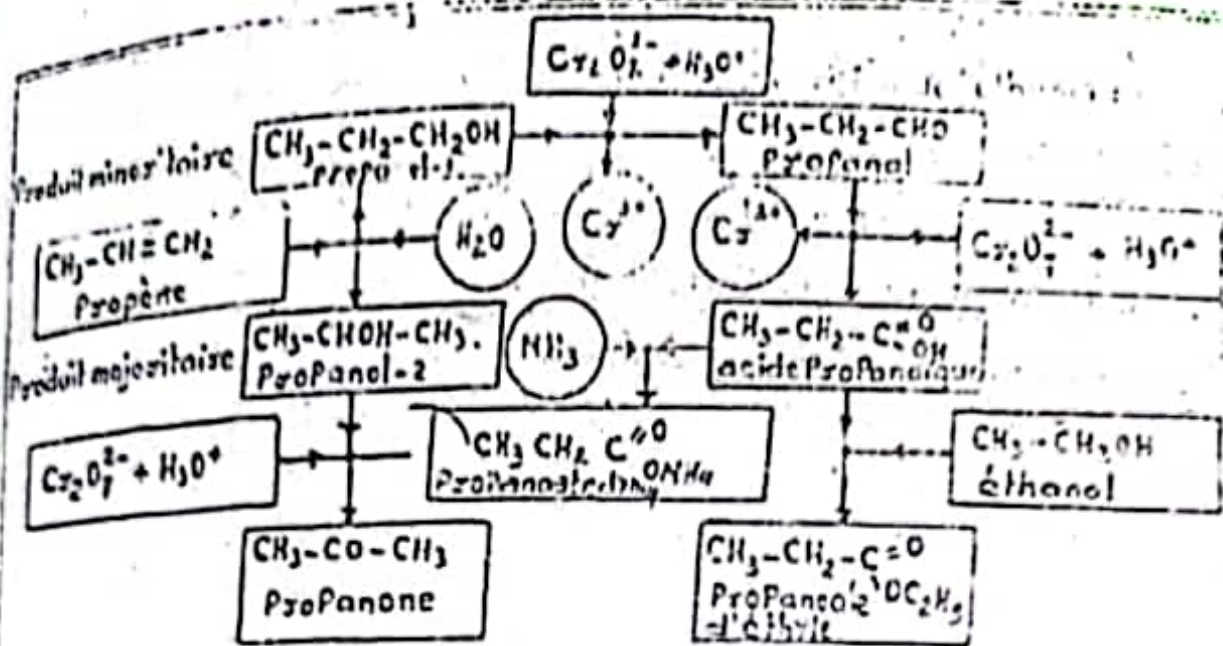
$$Q_1 = 53 + 158,7 \cdot 4 = 687,8 \text{ kcal}$$

$$Q_1 = 687,8 \text{ kcal}$$

En brûlant, une mole de pentane fournit:

$$Q_2 = 53 + 158,7 \cdot 5 = 846,5 \text{ kcal}$$

$$Q_2 = 846,5 \text{ kcal}$$



Problème 1 (Bac 92 SE)

- Un vin contient 9% de son volume en éthanol. Quelle est la masse d'éthanol contenu dans un litre de ce vin ?
 - On laisse ce vin à l'air libre, ce qui permet l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque.
 - Ecrire l'équation chimique représentant cette réaction.
 - Quelle est la normalité de la solution d'acide éthanoïque (vinaigre) obtenue ?
 - On contrôle l'acidité en versant dans une prise d'essai de 10 cm^3 de vinaigre, additionnés d'une goutte de phthaleine, une solution de soude de normalité 2 N , jusqu'au virage de l'indicateur. Pour quel volume de soude obtiendra-t-on ce virage ? On donne masse volumique de l'éthanol : 780 kg/m^3 .
- Rép : 1 - 70,2 g ; 2 - b) 1,53 N ; 3 - 7,65 cm³.

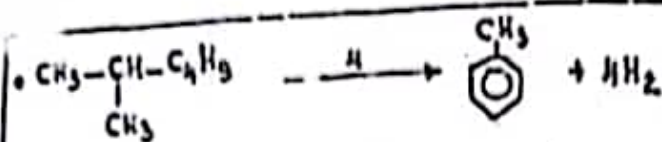
Résolution

1. Calcul de la masse de l'éthanol.

Déterminons le volume d'alcool absolu (alcool pur) dans un litre de vin à 9% (9°C/L).

Si 100 cm^3 (vin) $\longrightarrow$ 9 cm³ (alcool)

1000 cm^3 (vin) $\longrightarrow$ V (alcool) $\longrightarrow$ $V = \frac{9 \cdot 10^3}{10^2} = 90$

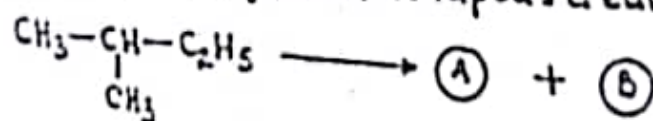


1) Sachant que ① est le méthyl-benzène (ou toluène) que ② est le diméthyl-2-hexane, quel est le produit ③ ? 2) Quelles sont les réactions de craquage de reformage ? 3) Préciser qualitativement l'intérêt présenté respectivement par les réactions 1, 2, 3 et 4.

Rép: 1) ③: CH_4 (méthane); 2) Réaction de craquage: 2 et 3; Reformage:

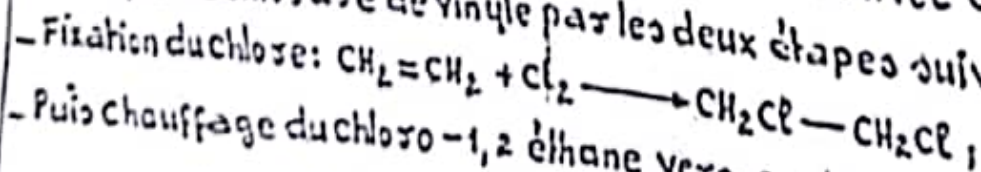
Problème 7: 1) Quel est l'objectif du Vapocraquage ?

2) Déterminer les formules développées de tous les alcènes comprenant de 2 à 4 atomes de carbones. 3) L'une des réactions observée lorsqu'on soumet une essence de distillation au vapocraquage (craquage brutal à 200°C avec injection de vapeur d'eau) a pour bilan:

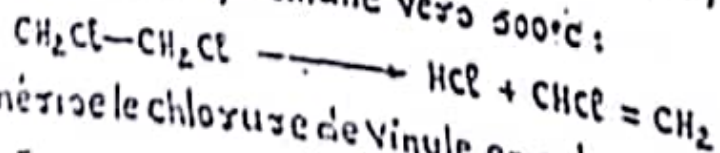


④ est un alcane, ⑤ est un alcène ramifié; déterminer ④ et ⑤.

4) Pour 1 tonne de pétrole brut consommée en 1976, on a obtenu essentiellement par vapocraquage 30 kg d'éthène. Avec cet éthène on fabrique du chlorure de vinyle par les deux étapes suivantes:



- Puis chauffage du chloro-1,2 éthane vers 500°C:



En fin on polymérise le chlorure de vinyle en polychlorure de vinyle (P.V.C ou P.C.V). En supposant les rendements de ces réactions égaux à 1, quelle masse de pétrole brut faut-il traiter pour obtenir 1 tonne de P.C.V ?

Rép: 3) ④: méthane CH_4 ; ⑤: méthyl-2-propène: $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$.

4) $m = 15 \text{ t}$.

$$V = 90 \text{ cm}^3$$

La masse d'éthanol est donnée par la relation:

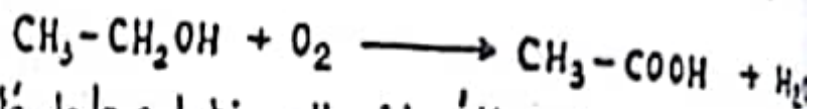
$$J = \frac{m}{\rho} \longrightarrow m = J \cdot \rho = 780 \cdot 10^{-3} \cdot 90 = 70,2 \text{ g}$$

d'où

$$m = 70,2 \text{ g}$$

2. a) Equation de la réaction.

L'éthanol s'oxyde à l'air et se transforme en vinaigre (solution d'acide éthanóïque) suivant l'équation:



b) Calcul de la normalité de la solution d'acide éthanóïque.

Soit m' la masse d'acide éthanóïque obtenu.

On a: $N = \frac{m'}{E_{\text{eq}} \cdot V}$ où $E_{\text{eq}} = \frac{M'}{n_{H^+}} = M'$ car $n_{H^+} = 1$ pour $\text{CH}_3\text{-COOH}$.

Alors: $N = \frac{m'}{M' \cdot V} = \frac{\eta'}{V}$ (1)

D'autre part, d'après l'équation on a: $\eta_{\text{acide}} = \eta_{\text{alcool}} \longrightarrow \eta' = \eta$
En remplaçant η' dans la relation (1), on obtient:

$$N = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \longrightarrow$$

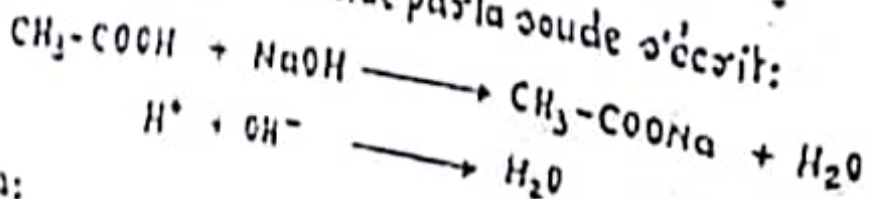
AN: $N = \frac{70,2}{46,1} = 1,526 \approx 1,53$; d'où

$$N = \frac{m}{M \cdot V}$$

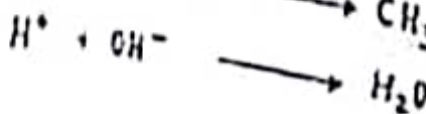
$$N_A \approx 1,53 \text{ N}$$

3. Calcul du volume de NaOH.

La réaction de neutralisation de l'acide par la soude s'écrit:



ou sous forme ionique



A l'équivalence on a:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B \longrightarrow V_B = \frac{N_A \cdot V_A}{N_B} = \frac{1,53 \cdot 10}{2}$$

d'où

$$V_B \approx 7,65$$

Seul un alcool secondaire peut donner une cétone par oxydation ménagée: A est donc un alcool secondaire.

A = Alcool secondaire

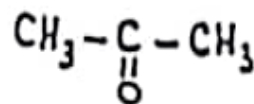
b/ Formule développée et Nom de A et de B.

La formule brute d'une cétone étant $C_nH_{2n}O$;

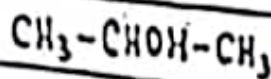
$$M = 12n + 2n + 16 = 14n + 16 \longrightarrow n = \frac{M-16}{14} = \frac{58-16}{14}$$

La formule brute de B est alors: C_3H_6O .

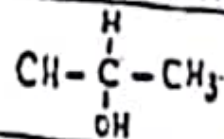
B est donc la propanone de formule développée:



L'alcool correspondant est le propanol-2, de formule développée:

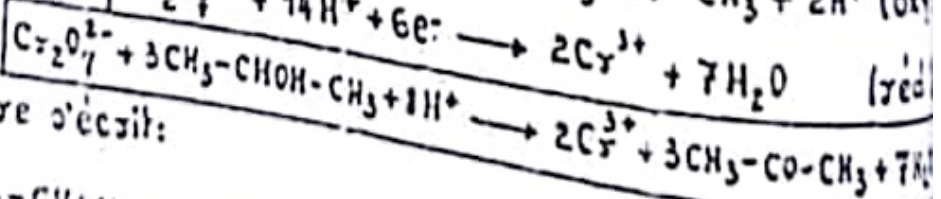
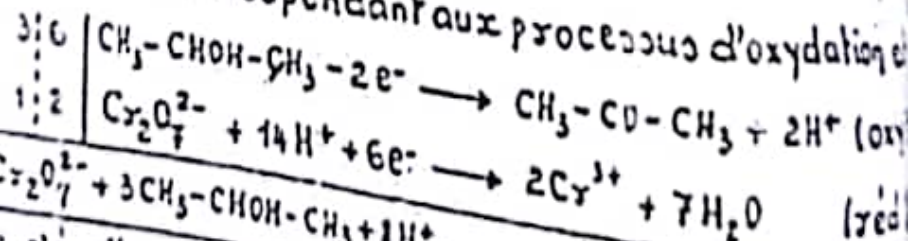


ou

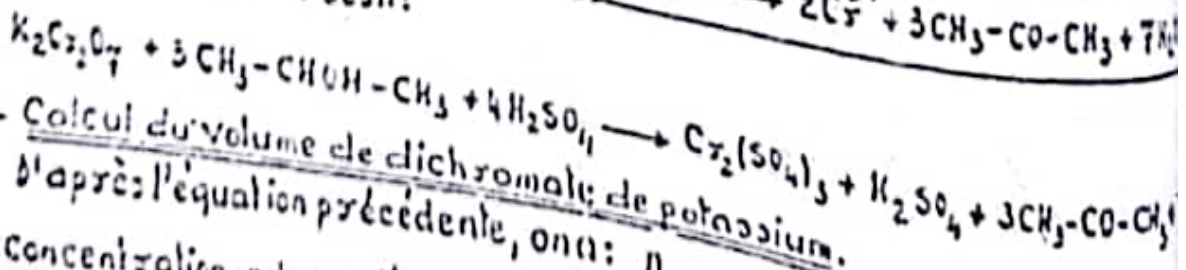


c/ Equation de la réaction d'oxydo-réduction.

Ecrivons les demi-équations correspondant aux processus d'oxydation et de réduction.



L'équation molaire s'écrit:



3- Calcul du volume de dichromate de potassium.

d'après l'équation précédente, on a: $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{1}{3} n_{\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3}$

La concentration est par définition:

$$C = \frac{n}{V} \longrightarrow V = \frac{n}{C} = \frac{1}{3} \cdot \frac{n_A}{M_A \cdot C}$$

AN: $V = \frac{1}{3} \cdot \frac{20}{0.1} = 6,66 \text{ l}$

$V = \frac{1}{3} \cdot \frac{n_A}{M_A \cdot C}$

$V =$

$$x = 6$$

$$19 = 2 + x + 4 + 7$$

Conservation en atomes d'hydrogène:

$$31 = 2 + 8 + y + 2 + 19$$

$$y = 6$$

⑥ donc pour formule brute: C_6H_6

Les noms des produits obtenus lors de la réaction (2) sont données dans le tableau ci-dessous:

Produits	H_2	CH_4	C_6H_6	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	$CH_2=CH-CH(CH_3)-C_3H_7$
Noms	Hydrogène	méthane	benzène	méthyl-propène	méthyl-3 hexène 1

cf. L'objectif essentiel du craquage catalytique est d'obtenir des essences d'indice d'octane élevé pour pouvoir être commercialisées (amélioration de la qualité des essences).

sous-produits du Craquage catalytique.

« Lorsqu'une opération a pour objectif essentiel de fabriquer un produit P et qu'elle donne en même temps un produit P': P' est appelé sous-produit ».

Comme sous-produits de craquage catalytique, on obtient du gaz et des alcènes (matières de base de la pétrochimie).

1) Nécessité de tours de distillation.

Après craquage on obtient un mélange de nombreux types d'hydrocarbures; il est donc nécessaire de séparer les constituants en des « fractions » de ces constituants par distillation.

2) Objectif essentiel du vapocraquage.

Le vapocraquage a pour objectif essentiel d'obtenir des alcènes légers (comportant de 2 à 4 atomes de carbone).

La réaction (4) produit effectivement du butène-1 qui est bien un alcène à moins de 4 atomes de carbone.

Problème 2: X

1- L'alcène $R-CH=CH_2$ est hydraté en présence d'acide sulfurique.

Quels sont les deux composés susceptibles d'être obtenus?

2- Pratiquement, on considère qu'un seul composé se forme. Soit A ce com-

posé. On fait réagir 20 g de A dans une solution de dichromate de Potas-

sium et d'acide sulfurique. Le composé B obtenu, de masse molaire

$M = 58 \text{ g/mol}$, donne un précipité avec la D.N.P.H, mais ne réduit pas la li-

queur de Fehling.

3- En déduire la nature de B et de A. Ecrire leur formule développée et don-
ner leur nom.

4- Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'ion dichromate.

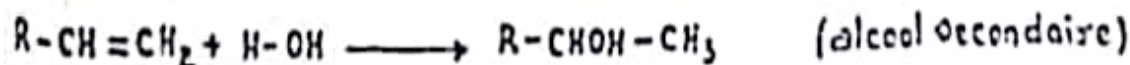
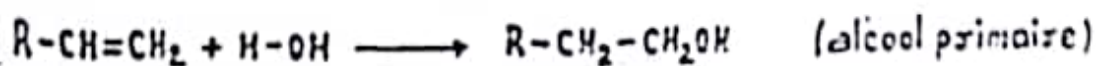
5- Quel volume minimal de solution de dichromate de concentration $C = 1 \text{ mol/l}$
aut-il utiliser pour que la totalité du composé A soit oxydé?

Rép: 1- $R-CH(OH)-CH_3$ et $R-CH_2-CH_2OH$; 2- a) B: cétone. Propanone
 $CH_3-CO-CH_3$; donc A: Propanol-2 $CH_3-CHO-CH_3$; 3- $V = 111 \text{ cm}^3$

Résolution

1- Résultats de l'hydratation de l'alcène $R-CH=CH_2$.

L'hydratation d'un alcène conduit à une réaction d'addition. Théoriquement,
on obtient un mélange de deux alcools; car le groupe $-OH$ de l'eau, peut être
ajouté soit par le carbone terminal, soit par le second atome de carbone:



2- a) Nature de B et de A.

Le composé B, donnant un précipité jaune avec la D.N.P.H, possède le groupement
carbonyle: $>C=O$. Il peut s'agir d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Puisqu'il ne réduit pas la liqueur de Fehling, B est une cétone.

B = Cétone

ré des produits de vapocraquage par distillation.

5) étude du reformage

a) Ce sont les essences de distillation que l'on soumet au reformage catalytique. Ces essences ne peuvent en effet être utilisées dans les moteurs modernes où les taux de compression sont importants, (le mélange air-essence exploserait spontanément au le « bon moment » c'est à dire bien avant l'arrivée du piston en fin de course, on dit que leur indice d'octane est faible)

b) Nom de l'alcane obtenu par la réaction (1)

L'alcane obtenu est le triméthyl-2, 2, 4 pentane, appelé usuellement iso-octane.

Par définition on a pris l'indice d'octane égal à 100 pour l'iso-octane.

c) Calcul de la variation d'indice d'octane.

L'isomérisation observée lors de la réaction (1), fait varier l'indice d'octane de -17 à 100, soit une variation de:

$$\Delta p = 100 - (-17) = 117$$

$$\Delta p = 117$$

EXERCICES ET PROBLEMES PROPOSÉS

Problème 4

Le carburant utilisé dans un moteur à quatre cylindres et à quatre temps est supposé formé d'un seul alcane liquide de masse volumique $0,8 \text{ g/cm}^3$ et de densité de vapeur $d = 3,45$.

Une automobile, utilisant ce carburant, consomme 8 l aux 100 km , à la vitesse de 90 km/h . L'arbre-moteur tourne alors à raison de 3000 tr/min . A la température d'admission de l'alcane dans les cylindres le volume molaire gazeux vaut 50 l.mol^{-1} .

1) Déterminer la formule brute de cet alcane

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: Propanol-1 (alcool primaire)

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$: Propanol-2 (alcool secondaire)

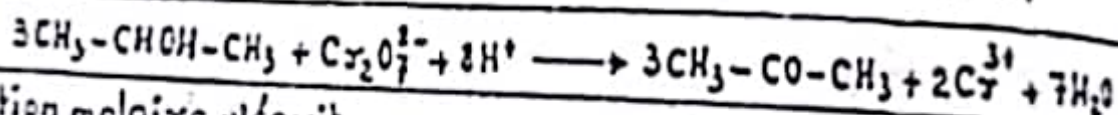
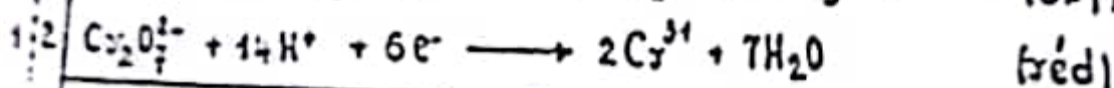
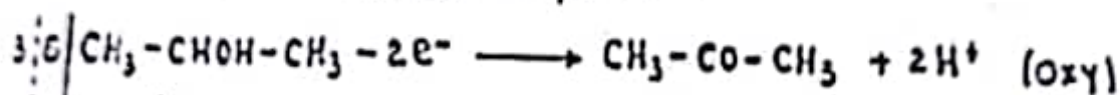
3- a) Formule et nom de B.

L'action de B sur la D.N.P.H, montre que B est un composé carbonyle: aldéhyde ou cétone. B ne réagissant pas avec le réactif de Schiff, B est une cétone (produit de l'oxydation d'un alcool secondaire): le propanol-2.

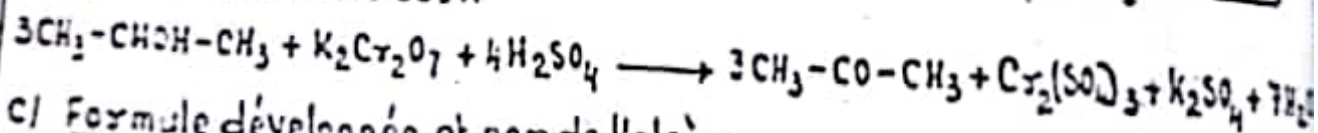
B est donc la propanone : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$.

b) Équation de la réaction d'oxydo-réduction en milieu acide.

Les demi-équations



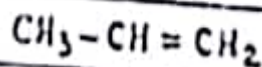
L'équation molaire s'écrit



c) Formule développée et nom de l'alcène.

La formule brute d'un alcène étant C_nH_{2n} ;

$n=3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6$ L'alcène de départ est donc le propène, de formule développée :

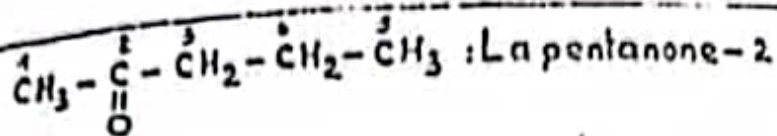


Problème 4

1- un alcool primaire a pour densité par rapport à l'air 1,51.
Quel est cet alcool ?

2- On chauffe 40 cm³ de cet alcool pur de masse volumique 0,8 g/cm³ avec une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique pour obtenir de l'aldéhyde. Quelle est la masse minimale de bichromate de potassium nécessaire pour l'opération ?

Exemple:



Remarques:

• Le plus petit aldéhyde: le méthanal HCHO , connu sous le nom de formol, est à la fabrication de résines thermodurcissables.

• La plus petite cétone: La propanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, connue sous le nom d'acétone, très souvent utilisé comme solvant.

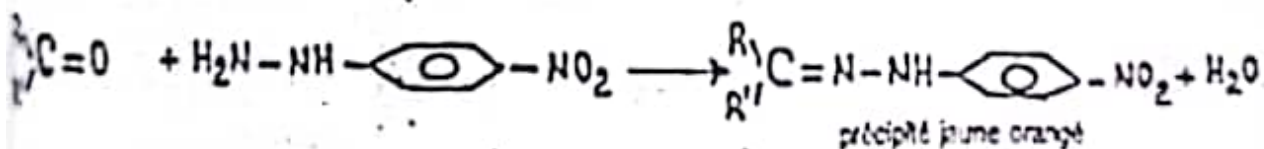
4- Réaction caractéristique commune aux aldéhydes et aux cétones:

test à la D.N.P.H.

La dinitro-2,4 phénylhydrazine souvent notée D.N.P.H réagit sur les aldéhydes et les cétones en donnant un précipité jaune de dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Ce test est utilisé pour mettre en évidence la présence du groupe carbonyle $>\text{C}=\text{O}$ commun aux aldéhydes et aux cétones.

L'équation bilan de la réaction s'écrit:



5. Distinction entre aldéhydes et cétones

Les aldéhydes et les cétones, bien qu'ils ont en commun le groupe caractéristique $>\text{C}=\text{O}$, cependant ils possèdent des propriétés nettement distinctes.

• Les aldéhydes colorent le réactif de Schiff et sont réducteurs.

• Les cétones ne possèdent pas ces propriétés.

6. Caractère réducteur des aldéhydes

a. Réduction de la liqueur de Fehling

Les aldéhydes réduisent la liqueur de Fehling (Cu^{2+}) en provoquant un précipité rouge.

Problème 3X (Bac, 2000 SM)

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

Quelle est la fonction chimique du produit A ?

Déterminer sa formule brute et indiquer les différentes formules développées possibles.

Le produit A est oxydé, en milieu sulfurique, par du bichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine mais est sans action sur le réactif de Schiff.

En déduire, en la justifiant, la formule développée de B et le nom du composé.

Ecrire la réaction d'oxydo-réduction observée en milieu acide.

Donner la formule développée et le nom de l'alcène de départ.

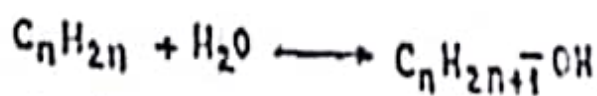
rép: 2- C_3H_6O ; $CH_3-CH_2-CH_2OH$ et $CH_3-CHOH-CH_3$

a) B: $CH_3-CO-CH_3$ (propanone) ; c) $CH_3-CH=CH_2$ (propène)

Résolution

Fonction chimique du produit A

L'hydratation d'un alcène conduit à un alcool:



A est donc un alcool

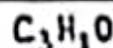
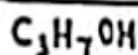
Formule brute et différentes formules développées possibles de A.

La masse molaire de A est:

$$M = 14n + 18$$

$$\text{donc } \frac{18}{100} = \frac{18}{100} \iff \frac{18}{26,7} = \frac{14n + 18}{100} \longrightarrow n = \frac{1600 - 26,7 \cdot 18}{14 \cdot 26,7} = 3$$

Formule brute de A est donc:



Différentes formules développées possibles de A.

Il y a deux alcools répondant à la formule brute C_3H_8O :

3- En réalité, la réaction est plus compliquée, car l'aldéhyde peut également s'oxyder. Pour déterminer le bilan de l'opération, les vapeurs résultant du traitement des 40 cm³ d'alcool sont condensées dans un réfrigérant et on ajoute de l'eau avec ce mélange liquide de façon à obtenir 100 cm³ de solution (solution A).

a) 10 cm³ de A, chauffés avec un excès de la liqueur de Fehling donne un précipité de masse 5,72 g.

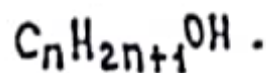
b) 10 cm³ de A, exigent pour leur neutralisation 15 cm³ d'une solution normale de soude. En déduire les pourcentages d'alcool transformé en aldéhyde et en acide, ainsi que le pourcentage d'alcool qui n'a pas réagi.

Rép: 1- C₂H₅OH ; 2- 68,17 g ; 3- 56,87% ; 21,56% ; 21,57%.

Résolution

1. Formule et nom de l'alcool

La formule générale d'un alcool à chaîne carbonée saturée est:



$$M = 12n + 2n + 1 + 16 + 1 = 14n + 18$$

La masse molaire approchée est donnée par la loi d'Avogadro - Ampère.

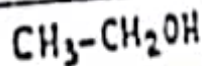
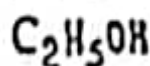
$$d = \frac{M}{29} \longrightarrow M = 29d = 29 \cdot 1,58 = 46$$

$$M = 46 \text{ g/mol}$$

$$n = 2$$

$$\text{Donc: } 14n + 18 = 46 \longrightarrow n = \frac{46 - 18}{14} = 2$$

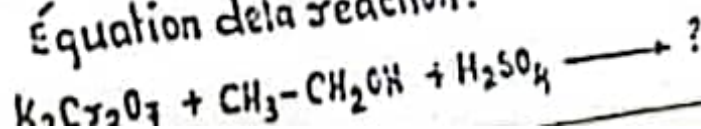
L'alcool correspondant a pour formule:



L'alcool étudié est donc l'alcool éthylique ou éthanol.

2- Calcul de la masse minimale de K₂C₂O₇ pour effectuer la transformation de l'éthanol en éthanal.

Équation de la réaction:



2) Réactions de craquage et de reformage.

- Lors d'un craquage on passe d'un hydrocarbure à n atomes de carbone par molécule à un hydrocarbure à moins de n atomes de carbone par molécule.

- Lors d'un reformage on ne modifie pas le nombre d'atome de carbone par molécule (il peut se dégager du dihydrogène, ou il peut y avoir consommation de dihydrogène en particulier « dans le reformage à l'hydrogène »).

① La réaction (1) est une réaction de reformage: l'hydrocarbure obtenu est l'isomère de l'hydrocarbure initial.

② La réaction (2) correspond à un craquage.

③ La réaction (3) est un reformage se traduisant par une cyclisation

④ La réaction (3') est aussi, un reformage: elle crée une insaturation sur le noyau carbone aboutissant à la formation d'un carbure aromatique.

⑤ En fin la réaction (4) est un craquage.

3) a) - A cette température (500°C) B est gazeux, puisqu'il est récupéré dans la fraction gazeuse « La coupe gazeuse ».

- On utilise un catalyseur très divisé, c'est pour augmenter au maximum les possibilités de contact, donc pulvériser le plus possible le catalyseur.

b) Nom des espèces obtenues lors de la réaction (2)

⑥ a pour formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{32}$

déterminons la formule brute de ⑥ par l'application de la conservation des atomes.

soit C_xH_y la formule brute de ⑥

- Conservation en atome de carbone:

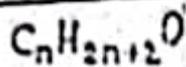
L'hydratation obéit à la règle de Markownikoff

Les éthers-oxydes:

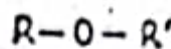
Définition: On appelle éther-oxyde, tout composé organique dont la formule présente le groupe $-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-$; l'atome d'oxygène étant inséré entre deux atomes de carbone.

Formule générale:

La formule générale d'un éther-oxyde ayant le même nombre de carbone que l'alcane de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ est:



ou



Nomenclature:

Le nom des éthers-oxydes est obtenu en faisant précéder par «oxyde» les noms des deux groupes alkyles liés à l'atome d'oxygène. Ces groupes étant écrits par ordre alphabétique.

Exemple: $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$: oxyde d'éthyle et de méthyle (méthoxyéthane)

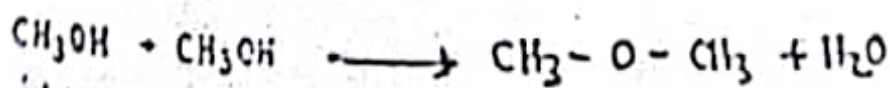
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$: oxyde d'éthyle (éthoxyéthane)

Préparation:

l'éther se forme par déshydratation de deux molécules d'alcool entre elles suivant la réaction:



Exemple:



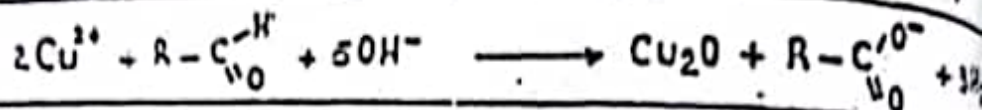
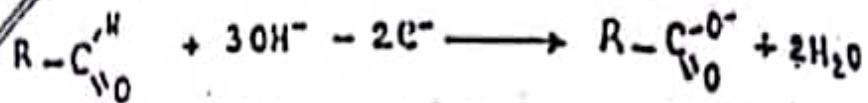
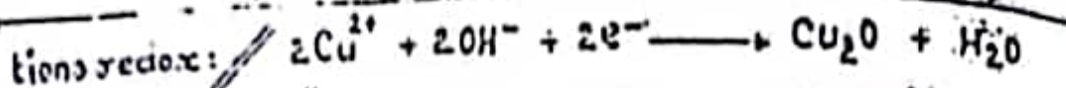
méthanol - méthanol

méthoxyméthane

Remarque: Bien que les alcools et les éthers-oxydes constitués du même nombre d'atome de carbone soient des isomères de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$; leurs propriétés physiques et chimiques sont très différentes.

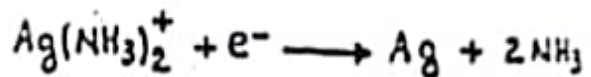
B- COMPOSES CARBONYLES

ALDEHYDES ET CETONES

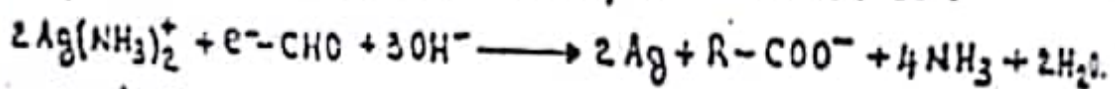


b- σ Réduction du nitrate d'argent ammoniacal

Le nitrate d'argent ammoniacal $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, encore appelé réactif de Tollens est réduit par les aldéhydes, en provoquant un dépôt d'argent selon la demi-équation redox :

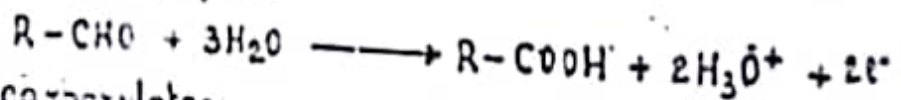


L'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction est :

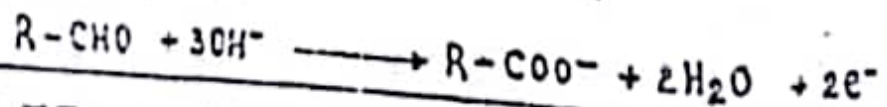


c- Conclusion :

• Les aldéhydes sont des réducteurs ; par action d'oxydant, ils sont oxydés en acides carboxyliques :



— ou en ions carboxylates :

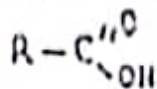


c- LES ACIDES CARBOXYLIQUES :

1- Définition

Un acide carboxylique est un composé organique dont la molécule contient le groupe caractéristique carboxyle $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$.
L'atome de carbone de ce groupe est dit carbone fonctionnel.

2. Formule générale. La formule générale des acides carboxyliques est :



Un acide carboxylique comportant un groupe alkyle $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ s'écrit :

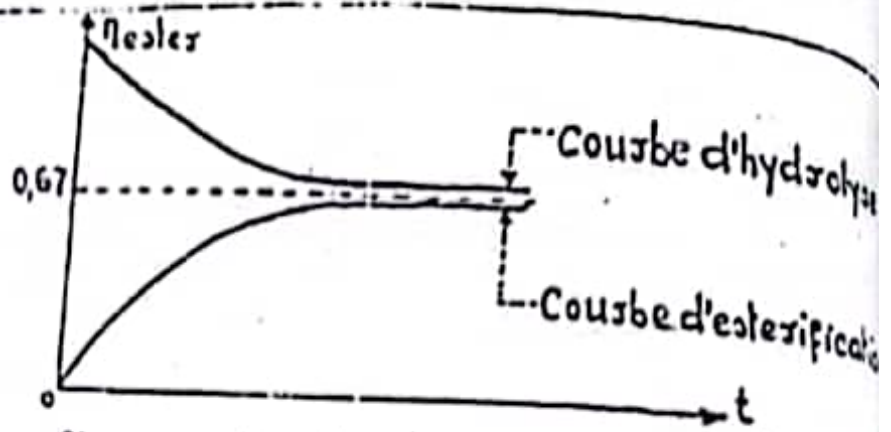


fig: courbes d'estérification-hydrolyse.

* Aspect Cinétique:

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont des réactions lentes. Pour accélérer ces réactions, on peut:

- élever la température (les réactions étant athermiques);
- Utiliser un catalyseur (les ions H_3O^+ par exemple).

Les polyesters

* Définition.

- Par action d'un polyalcool sur un polyacide, on obtient un polyester avec élimination d'eau.

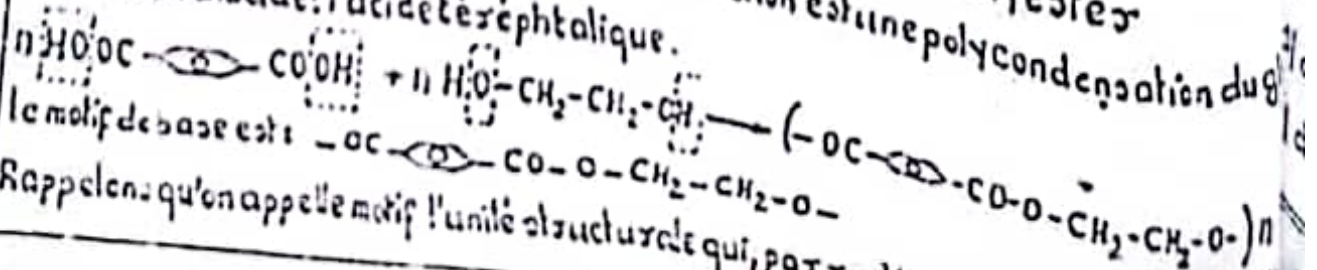
- Un polyalcool est un composé organique comportant plusieurs groupes caractéristiques hydroxyles portés par des atomes de carbone tétraédriques distincts.

Exemple: le glycol ou l'éthanediol -1,2 est un diol de formule: CH_2OH-CH_2OH

- Le glycérol ou propanetriol -1,2,3 est un triol de formule: $CH_2OH-CH(OH)-CH_2OH$

Préparation d'un polyester au laboratoire
Polyalcool + Polyacide $\longrightarrow$ Polyester

- le Tergal est un polyester du glycol: la réaction est une polycondensation du glycol sur un diacide: l'acide téréphtalique.

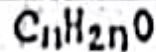


Rappelons qu'on appelle motif l'unité structurale qui, par répétition,

1- Définitions: Les aldéhydes et les cétones sont des composés oxygénés comportant le même groupe caractéristique $>C=O$ appelé groupe carbonyle, d'où leur nom de composés carbonylés.

L'atome de carbone de ce groupe est dit carbone fonctionnel.

2- Formules générales: Les aldéhydes et les cétones correspondent à la même formule brute:



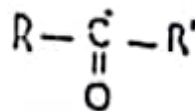
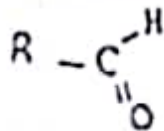
Mais les cétones ne font leur apparition qu'à partir de $n = 3$.

Si le carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène, le composé carbonyle est un aldéhyde.

Si au contraire, le carbone fonctionnel est lié à deux autres atomes de carbone, le composé carbonyle est une cétone.

On en déduit les formules générales

aldéhydes



cétones

3- Nomenclature:

a- Aldéhydes: Le nom d'un aldéhyde dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison "e" par "al"; la chaîne principale étant toujours numérotée à partir du carbone fonctionnel.

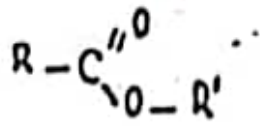
Exemple: $\overset{1}{CH_3} - \overset{2}{CH_2} - \overset{3}{CHO}$: Le propanal

$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CHO$: Le méthyl-2 butanal

b- Cétones: Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le "e" final par "one" suivi de l'indice de position du carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne principale se fait de telle façon que ce carbone ait le plus petit indice possible.

1 - Définition:

On appelle ester tout composé organique dont la formule semi-développée est:

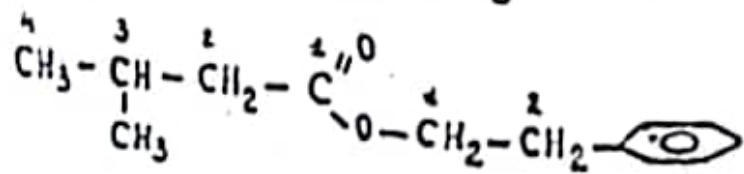
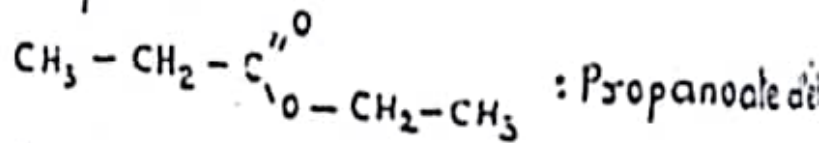


où seul R peut être un atome d'hydrogène.

2 - Nomenclature. le nom d'un ester comporte deux parties:

- La première partie constituée du groupe carboxylate, dérivée de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison "oïque" par oate.
 - La seconde partie désigne la chaîne liée au groupe caractéristique par un atome d'oxygène; elle est nommée en tant que radical alkyle.
- En cas de ramification, les deux chaînes sont numérotées à partir du groupe caractéristique.

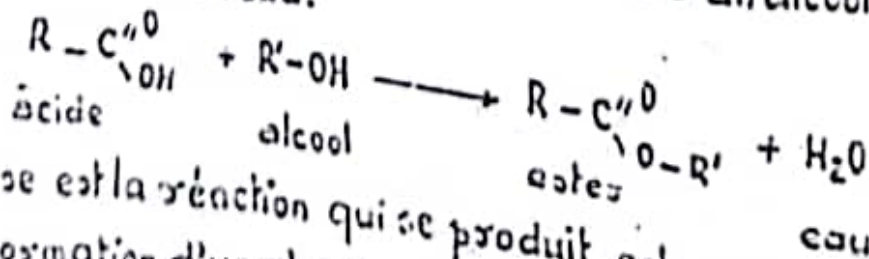
Exemple:



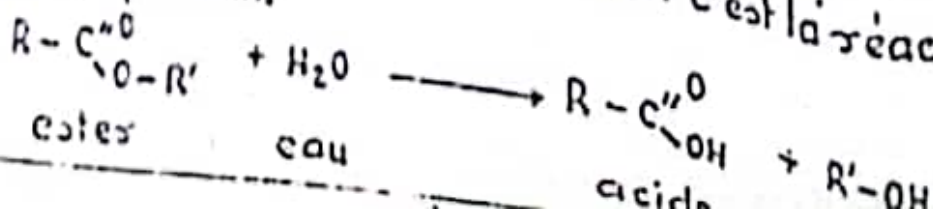
méthyl-3butanoate de phényle-2'éthyle

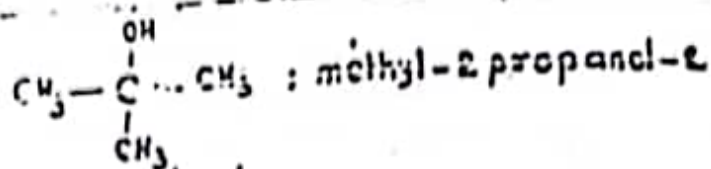
3 - Réactions d'estérification et d'hydrolyse.

- L'estérification est la réaction d'un acide avec un alcool, avec formation d'un ester et de l'eau.



- L'hydrolyse est la réaction qui se produit entre un ester et de l'eau, avec formation d'un alcool et d'un acide. C'est la réaction inverse de l'estérification.





d. Différentes classes d'alcool:

On distingue trois classes d'alcool:

Les alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Un alcool est dit :

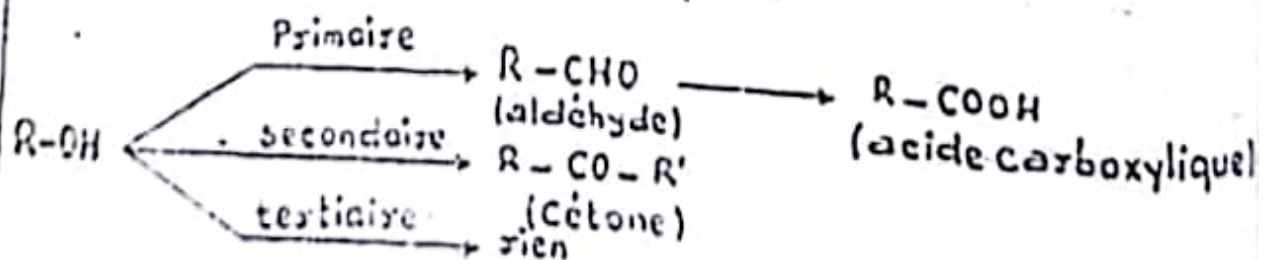
- Primaire, si le carbone fonctionnel est lié à un (ou zéro) atome de carbone;
- Secondaire, si le carbone fonctionnel est lié à deux atomes de carbone;
- Tertiaire, si le carbone fonctionnel est lié à trois atomes de carbone.

Classe	Primaire	Secondaire	Tertiaire
Formule	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{R}-\underset{\text{R}'}{\text{CHOH}}$	$\text{R}-\underset{\text{R}'}{\overset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{OH}$

e. Oxydation ménagée des alcools:

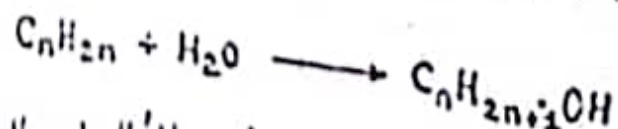
Par action d'un oxydant introduit en défaut ou en excès:

- Les alcools primaires sont oxydés en aldéhyde ou en acide carboxylique;
- Les alcools secondaires sont oxydés en cétone;
- Les alcools tertiaires ne sont pas oxydés.

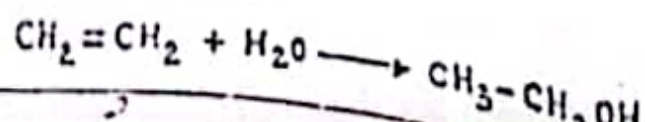


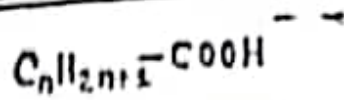
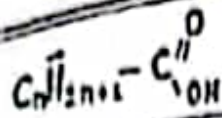
f. Préparation des alcools.

Actuellement, l'hydratation des alcènes est l'une des méthodes industrielles de préparation des alcools:



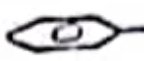
Exemple: Préparation industrielle de l'éthanol.





celle la plus simple ($n=0$) est l'acide méthanoïque ou acide formique.

Remarques:

Le carbone fonctionnel peut être lié à un noyau benzénique, c'est le cas par exemple de l'acide benzoïque  $COOH$.

Certains composés peuvent présenter plusieurs groupes Carboxyles: ce sont des polyacides.

Exemple: L'acide éthanedioïque ou acide oxalique: $HOOC - COOH$;

L'acide hexanedioïque ou acide adipique: $HOOC - (CH_2)_4 - COOH$

L'acide benzène dicarboxylique-1,4 ou acide téréphthalique



Nomenclature.

nom d'un acide carboxylique, toujours précédé du mot acide, s'obtient en remplaçant le "e" final du nom de l'alcane correspondant par la terminaison "oïque".

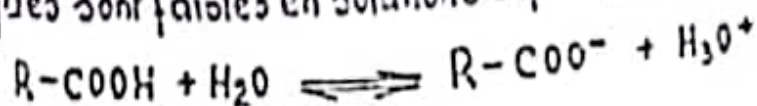
Cas de ramification, la chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe carboxyle; elle est numérotée à partir du carbone fonctionnel.

Exemple: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH$: acide butanoïque

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - CH - CH_2 - COOH \end{array}$: acide méthyl-3 butanoïque.

Propriétés:

Les acides carboxyliques sont faibles en solutions aqueuses:



D- LES ESTERS

ESTERIFICATION - HYDROLYSE

2/ Calculer la masse et le volume d'alcane gazeux consommés au cours d'un cycle du moteur.

3/ En supposant que l'air renferme en volume 1/5 de dioxygène et est admis en quantité juste suffisante pour que la combustion soit complète, déterminer la cylindrée du moteur, c'est-à-dire le volume des quatre cylindres.

Rép: 1/ C_7H_{16} ; 2/ Pour un cycle : $m = 32 \text{ mg}$ et $V = 16 \text{ cm}^3$;

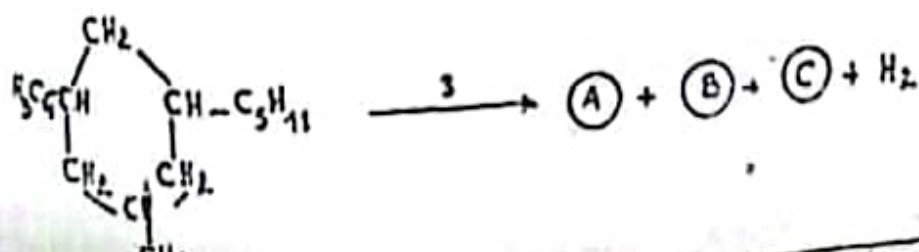
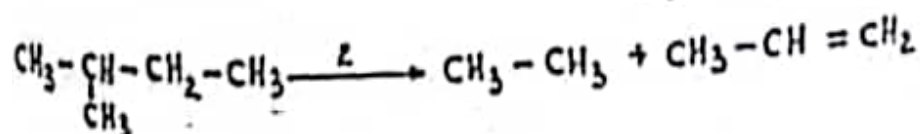
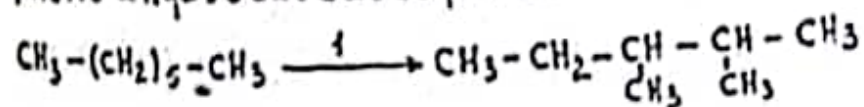
3/ cylindrée du moteur : $V = 896 \text{ cm}^3$.

Problème 5

On veut réaliser la synthèse du benzène à partir du méthane extrait du gaz naturel contenant 75% de méthane. Pour cela, on transforme le méthane en acétylène par « craquage » avec un rendement de 14%. Puis par polymérisation de l'acétylène, on obtient le benzène avec un rendement de 90%. Quel volume de gaz naturel faut-il utiliser pour obtenir 1 m^3 de benzène liquide de masse volumique $0,9 \text{ g/cm}^3$? Les volumes gazeux sont mesurés dans les conditions normales.

Rép: $V = 16600 \text{ m}^3$

Problème 6: On considère les réactions chimiques suivantes, obtenues à partir d'hydrocarbures présents dans le pétrole.



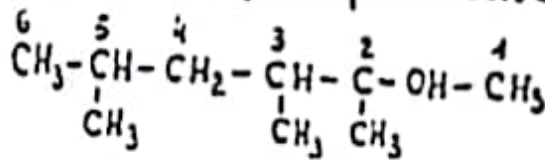
a) diméthyl propanol - 1.

La chaîne principale comporte 3 carbones; le groupe -OH est sur le carbone 1 et il y a deux ramifications qui portent le groupe -CH₃.

d'où la formule:
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{alcool primaire})$$

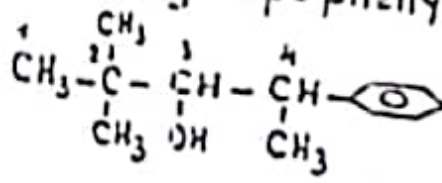
b) Triméthyl - 2, 3, 5 hexanol

la chaîne principale comporte 6 carbones, il y a des ramifications sur les carbones 2, 3, 5 et le groupe -OH est porté par le carbone 2. La formule cherchée est donc:



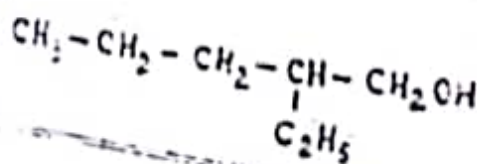
c) diméthyl - 2, 2 phényl - 4 pentanol - 3.

Même raisonnement, mais il y a un groupe phényle  sur le carbone 1. D'où la formule:



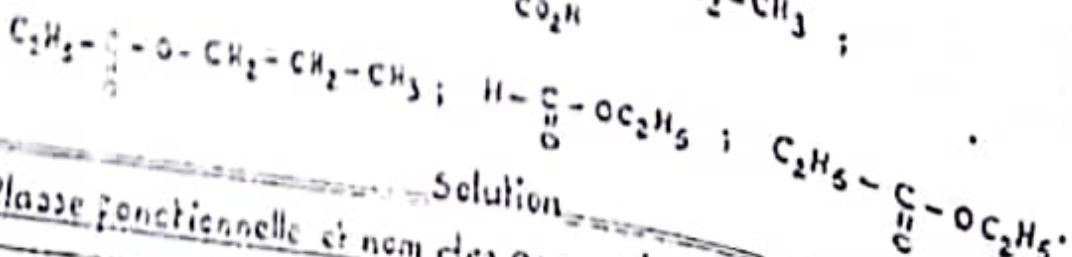
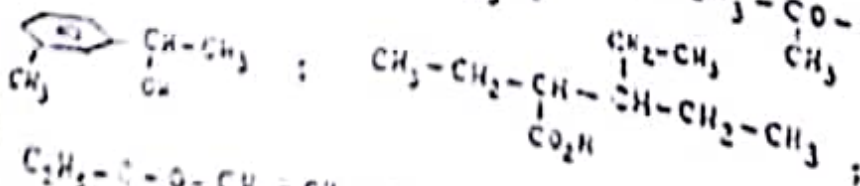
d) éthyl - 2 butanol - 1.

L'alcool est:

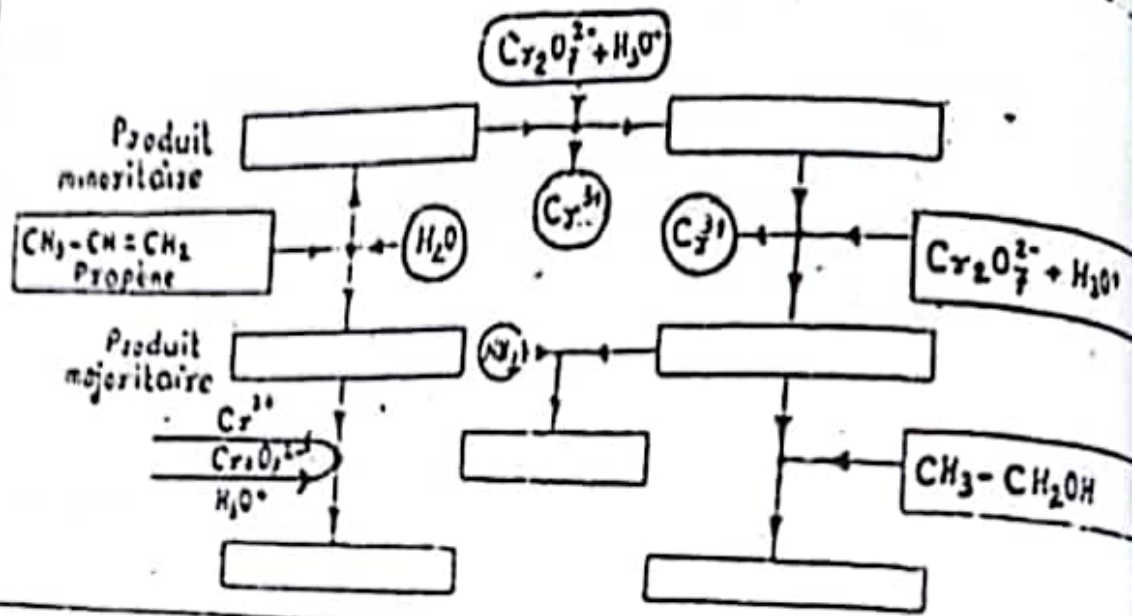


Exercices n° 3

Préciser la classe fonctionnelle et le nom de chaque composé dont la formule suit: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{H}$; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$;



Solution
Classe fonctionnelle et nom des composés.



Solution

- L'hydratation du propène conduit majoritairement à la formation de l'alcool secondaire : le propanol-2 $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ et minoritairement à l'alcool primaire : le propanol-1 : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$.
 - L'oxydation ménagée du propanol-2 (alcool secondaire) donne lieu à la formation d'une cétone : la propanone $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$; celle du propanol-1 à la formation d'un aldéhyde : le propanal puis à un acide carboxylique : l'acide propanoïque.
 - L'acide propanoïque réagit sur l'ammoniac (NH_3) pour former le propanoate d'ammonium :

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{ONH}_4$$
 - Enfin, l'acide propanoïque réagit sur l'éthanol pour former l'ester : le propanoate d'éthyle :

$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$$
- Les résultats sont rassemblés dans l'organigramme ci-dessous.