CORRIGE

I. L'arôme des fromages

1. a. butanoate d'éthyle

b.
$$CH_3CH_2COOH$$
 + CH_3CH_2OH \rightleftarrows $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$ + H_2O

A: acide butanoïque

B: éthanol butanoate d'éthyle

c. -
$$CH_3CH_2COOH + PCI_5 \longrightarrow CH_3CH_2COCI + POCI_3 + HCI$$

- $CH_3CH_2COCI + CH_3CH_2OH + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_2CH_3 + H_2O + CI^-$

b. La molécule est chirale car le carbone portant la fonction alcool est asymétrique.

$$C_5H_{11}$$
 C_5H_{11}
 C_5H_{11}
 C_5H_{11}
 C_5H_{11}
 C_5H_{11}
 C_2H_3
 C_2H_3
 C_2H_3
 C_3H_{11}
 C_4H_{11}
 C_5H_{11}
 C_5H_{11}
 C_5H_{11}
 C_7H_{11}
 C_7H_{12}
 C

3. $18.6 = \frac{16}{M} \cdot 100 \iff M = 86 \text{ g/mol}$

Formule générale : $C_nH_{2n+1}CHO$

L'aldéhyde cherché est le 3-méthylbutanal :
$$CH_3$$
– CH – CH_2 – CHO
 CH_3

II. Alcools et dérivés

1. voir cours p. 62

2. a. red.
$$MnO_4^- + 5 e^- + 8 H^+ \Rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$$
 | ·2 ox. $CH_3CH_2CH(OH)CH_3 \Rightarrow CH_3CH_2COCH_3 + 2 e^- + 2 H^+$ | ·5 redox $2 MnO_4^- + 5 CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + 6 H^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + 5 CH_3CH_2COCH_3 + 8 H_2O$

C: cétone (butanone)
$$n(MnO_4^-) = c \cdot V = 0.4 \text{ mol/L} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0.02 \text{ mol}$$

b.
$$n(MnO_4^-) = c \cdot V = 0.4 \text{ mol/L} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0.02 \text{ mol}$$

 $n \text{ (alcool)} = 5/2 \cdot n(MnO_4^-) = 5/2 \cdot 0.02 \text{ mol} = 0.05 \text{ mol}$
 $m \text{ (alcool)} = 0.05 \text{ mol} \cdot 74 \text{ g/mol} = 3.7 \text{ g}$

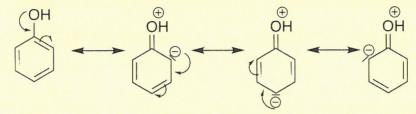
3. a.
$$CH_3-CH_2-C-CH_3+HCN \Rightarrow CH_3-CH_2-C-C\equiv N$$
 OH

- b. En synthèse organique, cette réaction sert à allonger la chaîne carbonée.
- c. voir cours p.62

III. Phénol

1. a.
$$\begin{array}{c} OH \\ + HNO_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} OH \\ + H_2O \end{array}$$

b. Le groupement –OH du phénol oriente un 2ième substituant vers les positions ortho et para (effet M+).



Le réactif électrophile NO_2 + est dirigé vers les positions ortho et para car celles-ci sont riches en densité électronique.

c. voir livre p. 44 (remplacer benzène par phénol)

b.
$$c(C_6H_5OH) = \frac{\frac{m(C_6H_5OH)}{M(C_6H_5OH)}}{V(sol)} = \frac{\frac{0.2}{94}}{10\cdot 10^{-3}} = 0.213 \text{ mol/L}$$

Le phénol est un acide faible de $pK_a = 9,89$

calcul du pH :
$$x^2 + K_a x - K_a c_0 = 0$$
 avec $K_a = 10^{-9,89} = 1,288 \cdot 10^{-10}$ et $c_0 = 0,213$ M
 $\Rightarrow x_1 = [H_3 O^+] = 5,24 \cdot 10^{-6}$ mol/L $(x_2 < 0$ à écarter)
 $\Rightarrow pH = 5,28$

c. Le groupement –OH du phénol exerce un effet mésomère donneur de doublet M+.

La densité électronique diminue sur l'atome d'oxygène, ce qui renforce la polarisation de la liaison O–H. La dissociation acide est de ce fait favorisée (par rapport à un alcool comme l'éthanol).

IV. Acide éthanoïque et éthanoate de sodium

1. a. acide faible:
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$c_0 = 0.25 \text{ M}; pK_a = 4.75 \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}} = \sqrt{\frac{10^{-4.75}}{0.25}} = 8.4 \cdot 10^{-3}$$

b.
$$c_m \cdot V_m = c_f \cdot V_f \iff c_m = \frac{0,25 \cdot 500}{24,1} = 5,19 \text{ M}$$

% masse = $\frac{m(\text{acide \'ethano\"ique})}{m(\text{solution})} \cdot 100 = \frac{5,19 \cdot 60}{1000 \cdot 1,0383} \cdot 100 = 30 \%$

2. a. base faible:
$$CH_3COO^- + H_2O \Rightarrow CH_3COOH + OH^-$$
calcul du pH: $x^2 + K_bx - K_bc_0 = 0$ avec $K_b = 10^{-9,25} = 5,62 \cdot 10^{-10}$ et $c_0 = 0,15$ M
$$\Rightarrow x_1 = [OH^-] = 9,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \qquad (x_2 < 0 \text{ à écarter})$$

$$\Rightarrow pOH = 5,04 \Rightarrow pH = 8,96$$

- b. zone de virage : $pH = pK_a \pm 1$ donc de 11,2 à 13,2 pH de la solution = 8, 96 << 11,2 \Rightarrow HInd domine \Rightarrow couleur bleue
- 3. mélange CH₃COOH + CH₃COO $^ \Rightarrow$ solution tampon : pH = 4,75 + $\log \frac{0,15 \cdot 0,5}{0,25 \cdot 0,25} = 4,81$

4.
$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

avant protolyse 0,25·0,25=0,065 mol x mol 0 mol excès

réaction x x x excès

après protolyse 0,065 - x / x excès

après réaction, le pH vaut 5,5 donc pH = 5,5 = 4,75 +
$$\log \frac{x}{0,065-x}$$

$$\Rightarrow \log \frac{x}{0.065 - x} = 5.5 - 4.75 \iff x = 10^{5.5 - 4.75} (0.065 - x) \iff x = 0.0552$$

$$\Leftrightarrow$$
 x = n(CH₃COO⁻) = 0,0552 mol = n (NaOH) à ajouter

$$\Leftrightarrow$$
 m (NaOH) = n · M = 0,0552 mol · 40 g/mol = 2,21 g