

LES ALCOOLS ET LES AMINES

1. LES ALCOOLS

Exercice 1 :

A est un alcène comportant 4 atomes de carbone. On effectue les réactions suivantes de A :

- A + H₂O $\xrightarrow{H_2SO_4}$ B, unique produit de la réaction.
- B + solution de dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique → C
- C + DNPH → D, C ne réagit pas sur la liqueur de Fehling.

A' est un alcène linéaire, isomère de A.

- A' + H₂O $\xrightarrow{H_2SO_4}$ B + B' ; B et B' sont isomères l'un de l'autre, B est nettement prépondérant.
- B' → C' puis E par oxydation ménagée.
- C' + DNPH → D'; C' réagit sur la liqueur de Fehling et E jaunit le BBT en solution aqueuse.

Déterminer la nature et la formule semi développée des différents composés A, B, C, A', B', C' et E.

Nommer les produits chimiques correspondants

Exercice 2 :

1 -) On considère un corps pur, liquide, de nature inconnue. On se propose de déterminer sa nature. Pour cela, on réalise quelques expériences dont on note les résultats.

- Une solution aqueuse du corps peut être considérée comme isolante.
- Le sodium peut réagir sur le corps en produisant un dégagement de dihydrogène
- Le corps peut subir une déshydratation conduisant à la formation d'un alcène. **1-1-)** Donner la nature du corps considéré.

1-2-) Sachant qu'il est saturé et comporte n atomes de carbones, donner sa formule brute générale.

2-) Le corps possède en masse 13,51% d'hydrogène.

Déterminer :

2-1-) Sa formule brute

2-2-) Ses quatre formules semi-développées possibles et les nommer.

3-1) Afin d'identifier les différents isomères **(a)**, **(b)**, **(c)** et **(d)** du composé, on réalise d'autres tests supplémentaires.

- ◆ L'isomère **(a)** n'est pas oxydable de façon ménagée.
 - ◆ Les isomères **(a)** et **(b)** dérivent d'un alcène **A₁** par hydratation.
 - ◆ L'oxydation ménagée de **(d)** par un excès d'une solution de dichromate de potassium conduit à la formation d'un composé organique **A₂** qui n'a aucune action sur la D.N.P.H.
- 3-1-1)** Identifier chaque isomère.

3-2) Donner les formules semi-développées des composés **A₁** et **A₂** puis les nommer

3-3) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation de **(d)** sachant que les couples qui interviennent sont : **A_{2/d}** et **Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺**

4-1) On introduit dans un tube 3,7g de l'isomère **(a)** et 4,4g du composé organique **A₂**. Le tube est scellé et chauffé.

4-1-1) Ecrire l'équation bilan de la réaction du composé **A₂** sur l'isomère **(a)**.

4-2) Quel est le nom du produit organique **A₃** obtenu ?

4-3) Donner les principales caractéristiques de cette réaction.

4-4) Après plusieurs jours, la quantité de **A₂** restante est isolée puis dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 2\text{mol/L}$. Il faut verser un volume $V_b = 23,8\text{cm}^3$ de cette solution pour atteindre l'équivalence.

Quel est le pourcentage de **(a)** transformé lors de la réaction ?

Exercice 3 :

Données numériques : $M(H) = 1\text{g/mol}$; $M(C) = 12\text{g/mol}$; $M(O) = 16\text{g/mol}$;

Un composé organique bifonctionnel A contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène a la composition centésimale massique suivante :

- ❖ Pourcentage en carbone : $\%C = 32,43\%$
- ❖ Pourcentage en oxygène : $\%O = 64,86\%$
- ❖ Sa densité par rapport à l'air est $d = 2,55$

1-1) Déterminer sa masse molaire moléculaire en déduire sa formule brute.

2-1) La solution aqueuse du composé A prend une coloration rouge en présence de l'hélianthine. Par ailleurs, on fait réagir ce composé avec la liqueur de Fehling : On observe après chauffage, la formation d'un précipité rouge brique. **a-1)** Quelles informations peut-on déduire des tests précédents ?

b-1) Ecrire la formule semi-développée du composé A.

3-1) Le composé A traité par une solution diluée de dichromate de potassium en milieu acide, prend une coloration verte. **a-1)** Peut-on en déduire ?

b-1) Ecrire les deux demi-équations électroniques d'oxydation et de réduction. En déduire l'équation bilan d'oxydoréduction traduisant l'action des ions dichromates sur le composé A.

4-1) Le composé organique A peut être obtenu par oxydation ménagée incomplète d'un autre composé bifonctionnel B dont les groupes fonctionnels sont identiques. Par action du sodium métallique (sans trace d'eau) sur le composé B, les deux groupes fonctionnels réagissent. Il se forme un composé ionique D avec un dégagement gazeux.

a-) Identifier le composé B en précisant sa formule semi-développée et son nom dans la nomenclature officielle.

b-) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui s'est produite.

Exercice 4 :

1-Un composé organique A, a pour formule C_xH_yO . La combustion complète de 3,52 g de A donne de l'eau et 5L de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de A est $d=3,04$. Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire gazeux est $V_m=25\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète de A. Déterminer la formule brute du composé. Sachant que la molécule de A est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les formules semi-développées possibles de A et les nommer.

2- Afin de déterminer la formule semi-développée exacte de A, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide. La solution oxydante étant en défaut, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-D.N.P.H)

- Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ? Quelles sont les fonctions chimiques possibles pour B ?
 - B, dont la molécule comporte un atome de carbone asymétrique, peut réduire une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Donner la formule semi-développée exacte et le nom de B.
 - Préciser la formule semi-développée et le nom du composé organique C obtenu lors de la réaction de B avec la solution de permanganate de potassium.
 - Quelle est la formule semi-développée exacte de A ?
- 3- a) En utilisant les formules brutes de A , B et C, écrire les demi-équations électroniques des couples oxydant-réducteur B/A et C/B, puis celles des couples $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, en milieu acide.
- b) En déduire les équations-bilans des réactions permettant de passer de A à B par action du dichromate de potassium puis de B à C par action du permanganate de potassium.
- c) Quel volume minimal de solution de dichromate de potassium 0,2 M faut-il utiliser pour oxyder 3,52 g de A en B ?

Exercice 5 :

Un conducteur absorbe **0,6 L** d'une boisson alcoolisée contenant de l'éthanol à **2mol/L**. Il devrait attendre environ trois heures avant de reprendre la route, afin que l'alcool, qui est passé dans son sang pendant la digestion, ait été suffisamment éliminé par oxydation dans le foie et que son alcoolémie soit ainsi inférieure à **0,8g/L** toléré par la loi.

- 1) Calculer le degré alcoolique de la boisson absorbée par le conducteur.
- 2) Sachant que le volume moyen de sang d'un adulte est de **5 L** et que **10%** de l'alcool absorbé passe dans le sang, calculer l'alcoolémie du conducteur, une heure environ après qu'il ait bu (période d'alcoolémie maximale).
- 3) Le conducteur reprend la route. Lors d'un contrôle de gendarmerie, il doit « souffler dans le ballon ». Dans l'alcootest, un tube de verre gradué de **8cm** de long contient un mélange sulfochromique imprégnant un gel

de silice. L'alcoolémie limite de **0,8g/ L** correspond à un virage de l'alcootest sur une longueur de **4cm**. a.
Qu'appelle-t-on mélange sulfochromique ?

- Qu'observe-t-on lorsque l'air expiré, chargé de vapeur d'alcool, traverse le tube ?
- Equilibrer l'équation de la réaction correspondante ;
- Quelle est l'alcoolémie du conducteur, sachant qu'il a fait virer l'alcootest sur une longueur de 5cm ?

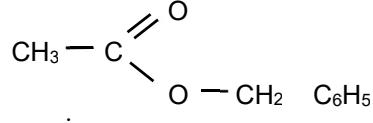
Exercice 6 :

Les substances odorantes appartiennent à des familles très diverses de composés chimiques, alcools, aldéhydes, cétones ou esters. Parmi ces derniers, on peut citer l'acétate de benzyle présent dans l'essence de jasmin et le salicylate de méthyle constituant principal de l'essence de Wintergreen extraite de certaines plantes.

- Pour chaque famille de composés citée dans le texte écrire la formule du groupement fonctionnel puis donner un exemple de composé (formule semi-développée et nom) de la famille.
- La formule semi-développée de l'acétate de benzyle est : De quel acide et de quel alcool dérive l'acétate de benzyle ?
Ecrire l'équation-bilan de la préparation de l'acétate de benzyle à partir de ces composés et préciser les caractéristiques de cette réaction.
- Un laborantin prépare le salicylate de méthyle par réaction de l'acide salicylique ou acide-2hydroxybenzoïque HO-C₆H₄-COOH avec le méthanol. Pour ce faire, il introduit dans un ballon une masse m=13,7 g d'acide salicylique un volume de 12 mL de méthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Il procède au chauffage pendant une heure. La réaction terminée, le mélange est refroidi puis séparé. Après séchage de la phase organique, une masse de 11,4g de salicylate de méthyle est obtenue.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- Déterminer le réactif limitant ou réactif en défaut.
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Et pourquoi chauffe-t-on ?
- Calculer le rendement de cette préparation.

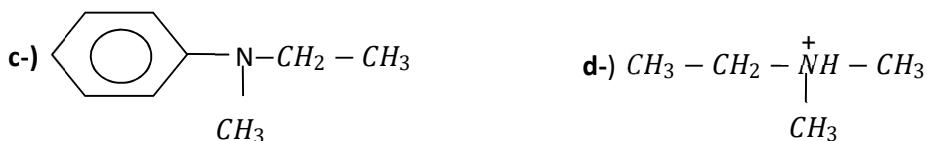
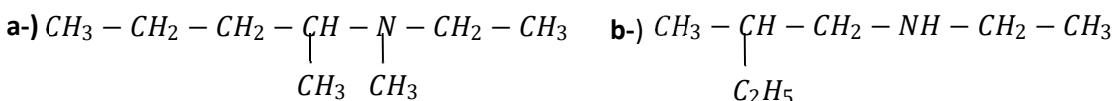
Données : M (acide salicylique) =138 g/mol ; M (salicylate de méthyle) =152 g/mol ; M(CH₃OH) =32 g/mol ; Masse volumique du méthanol : ρ=0,80 kg/L



2. LES AMINES

Exercice 1 :

I- 1-) Nommer les composés suivants :



2-) Donner les formules semi-développées des noms des molécules suivantes :

- a-) 3,3-diméthylbutan-2-amine b-) diphenylamine c-) N-éthyl-N-méthyl-2-méthylpropan-2-amine

II-

- 1- Déterminer la formule moléculaire (brute) d'une monoamine aliphatique primaire contenant n atomes de carbone. Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.
- 2- Une masse de 15 g d'une telle amine contient 2,9 g d'azote. Quelle est sa formule brute ? Ecrire les formules semi-développées des isomères des monoamines aliphatiques compatibles avec la formule brute trouvée.
- 3- On considère la monoamine à chaîne carbonée linéaire non ramifiée dans lequel le carbone fonctionnel porte deux atomes d'hydrogène.
 - a) Ecrire l'équation de la réaction de cette monoamine primaire avec l'eau.
 - b) On verse quelques gouttes de phénolphthaleïne dans un échantillon de la solution préparée. Quelle est la coloration prise par la solution ?

On rappelle que la phénolphthaleïne est incolore en milieu acide et rose violacée en milieu basique.

Exercice 2 :

1) Quelle est la formule générale C_xH_yN d'une amine ne comportant qu'un seul noyau aromatique ? Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.

2) La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08%. Déterminer n et écrire les formules semi-développées des différents isomères et donner leur nom.

Exercice 3 :

On dissout 7,5g d'une amine saturée A dans de l'eau pure de façon à obtenir 1L de solution. On dose un volume $V_1=40\text{cm}^3$ de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2=0,2\text{mol.L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur coloré (rouge de méthyle) se produit quand on a versé un volume $V_2=20,5\text{cm}^3$ d'acide ; cela correspond à l'équivalence acido-basique, l'amine et l'acide réagissant mole à mole.

- 1) En déduire la masse molaire de l'amine A et sa formule brute.

2) Sachant que l'amine A une amine primaire. Donner les formules semi-développées possibles de A ? **3)**
Par ailleurs, l'amine A comporte un atome de carbone asymétrique. Donner le nom de A.

4) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre l'amine A et l'eau. Quel est le caractère mis en évidence par cette réaction ?

Exercice 4 :

1-) On considère un composé organique A essentiellement constitué de carbone, d'hydrogène et d'azote de formule brute $C_xH_yN_z$. La combustion d'une masse $m = 0,2500\text{g}$ de A, donne $0,5592\text{g}$ de dioxyde de carbone. La destruction d'une même masse de A, libère un volume $V = 0,0952\text{L}$ d'ammoniac ; un volume mesuré dans les conditions normales. Par ailleurs, la densité de vapeur de A est voisine de 2,03. **a.**
Déterminer la composition centésimale massique du composé. Calculer sa masse molaire.

b. Déterminer sa formule brute. En déduire que A est une amine aliphatique.

2-) Pour confirmer les résultats de la question 1-**c**), on dissout une masse $m = 14,75\text{g}$ de A dans 500ml d'eau. On prélève 20ml de cette solution que l'on dose en présence de BBT, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1\text{mol/L}$. Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume $V_a = 10\text{ ml}$ d'acide versé.

a. Déterminer la concentration molaire de la solution de A.

b. Déterminer la masse molaire de A et en déduire sa formule brute.

c. Ecrire les différentes formules semi développées possibles de A et les nommer en précisant la classe.

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

e. Ecrire la réaction de dissolution de A dans l'eau. Quel caractère des amines cette réaction met-elle en évidence ? Quelle teinte a pris la solution A en présence de BBT ?

Exercice 5 :

Sur l'étiquette d'un flacon contenant une solution S_0 d'une monoamine primaire d'un laboratoire, les indications relatives à la densité d et à la formule chimique sont illisibles. Seul le pourcentage en masse pure de la solution S_0 est lisible, soit $P = 63\%$. Cette indication signifie qu'il y a 63 g d'amine pure dans 100 g de la solution S_0 . Un groupe d'élève, sous la supervision de leur professeur, entreprend de déterminer les informations illisibles sur l'étiquette de ce flacon. Ils font les trois expériences décrites ci-après.

Expérience 1 : avec une balance de précision, ils mesurent la masse m_0 d'un volume $V_0 = 10 \text{ cm}^3$ de la solution S_0 et trouvent $m_0 = 7,5 \text{ g}$.

Expérience 2 : ils diluent un volume $V_p = 10 \text{ cm}^3$ de la solution S_0 dans une fiole jaugée, contenant au préalable 30 mL d'eau distillée de 1 L et obtiennent ainsi une solution S_1 .

Expérience 3 : ils dosent un volume $V_1 = 10 \text{ cm}^3$ de la solution S_1 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 0,04 \text{ mol/L}$ en présence d'un indicateur coloré. Pour atteindre l'équivalence, ils ont versé un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$.

1. A partir des résultats de l'expérience 1, calculer la masse volumique ρ_0 de la solution S_0 ; le résultat sera exprimé en g.cm^{-3} puis en g.L^{-1} . En déduire la valeur de la densité d .
2. On s'intéresse à l'expérience 3.
 - a) En notant l'amine par la formule $R - NH_2$, écrire l'équation-bilan support du dosage.
 - b) Calculer la concentration C_1 de la solution S_1 , puis, en déduire la concentration C_0 de la solution S_0 .
3. On montre que la concentration C_0 de la solution S_0 est donnée par : $C_0 = \frac{63\rho_0}{100M}$, relation où M est la masse molaire de l'amine.

- a) En déduire la masse molaire de l'amine en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- b) Déterminer la formule brute, la formule semi-développée et le nom de la monoamine primaire sachant que sa molécule est telle que l'atome de carbone lié à l'atome d'azote, est également lié à deux autres atomes de carbone.

Masse volumique de l'eau $\rho_e = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Exercice 6 :

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

2.1. On considère les amines dont les molécules sont saturées et non cycliques. Ecrire la formule générale de telles amines si on désigne par n le nombre d'atomes de carbone par molécule.

2.2. On dissout dans de l'eau distillée une masse $m = 10,35 \text{ g}$ d'une amine A de cette catégorie. On obtient alors 1 litre de solution. On prélève un volume $V_1 = 40 \text{ mL}$ de cette solution. En présence d'un indicateur coloré approprié, on dose ce prélèvement par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur se produit quand on a versé un volume $V_2 = 20,5 \text{ mL}$.

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

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

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

b) La molécule de l'amine A étudiée est symétrique. En plus A est une amine tertiaire. Préciser alors la formule semi-développée exacte et le nom de A.