

Exercices corrigés sur les alcools

Avertissement: dans le texte ci-dessous, le signe « \rightleftharpoons » utilisé dans les équations bilan de réaction (comme l'estérification/hydrolyse) signifie que celle-ci est un **équilibre chimique**. Il peut bien entendu être remplacé par le symbole usuel «double flèche» par le lecteur si cela lui convient mieux.

Exercice I

On mélange 7,40g de butan-2-ol avec 6g d'acide éthanóique.

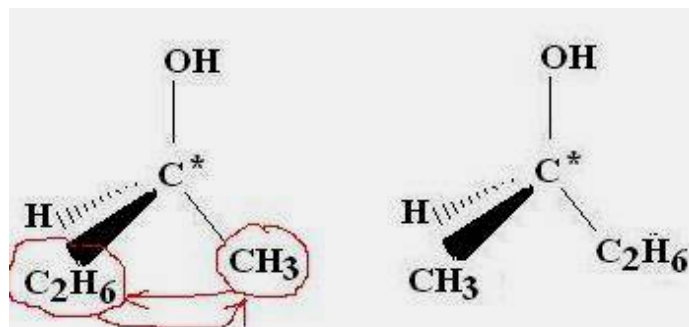
1. Quelles sont les caractéristiques essentielles de la réaction qui a lieu entre ces deux composés organiques?
2. La molécule de butan-2-ol est-elle chirale? Si oui, donner la représentation en perspective de ses énantiomères.
3. Lorsque le mélange atteint son équilibre chimique, l'analyse montre que qu'il s'est formé 7,80 g d'ester. Déterminer le pourcentage en mol d'alcool estérifié. Donner une conclusion.

CORRIGE

1- La réaction est lente, limitée et athermique

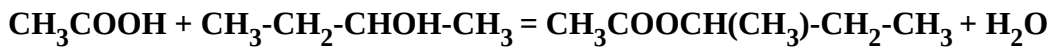
(Cette dernière caractéristique a pour conséquence qu'une augmentation de température accélère l'obtention de l'équilibre sans le modifier.)

2-La molécule de butan-2-ol possède un **carbone asymétrique** (C^*), elle est donc chirale. Il existe 2 configurations énantiomères du butan-2-ol.



(Le passage d'un énantiomère à l'autre nécessite une permutation de deux groupements de la molécule, par exemple $-C_2H_6$ et $-CH_3$).

3- Ecrivons le bilan de la réaction:



L'ester formé est l'éthanoate de 1-méthylpropyle

Comparons les quantités initiales d'alcool et d'acide:

$$n_{\text{acide}} = \frac{m}{M} = \frac{6,0}{60} = 0,10\text{mol} \text{ et } n_{\text{alcool}} = \frac{7,4}{74} = 0,10\text{mol.}$$

Le mélange est donc dans les **proportions stoechiométriques.**

Le pourcentage demandé (qui est aussi appelé « rendement de la réaction ») :

$$\% = \frac{n_{\text{ester formé}}}{n_{\text{ester si réaction totale}}} * 100 = \frac{n_{\text{ester formé}}}{n_{\text{initiale alcool ou acide}}} * 100$$

$$n_{\text{ester formé}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{7,8}{116} = 0,067\text{mol}$$

$$\% = \frac{0,067}{0,10} * 100 = 67\%$$



*Ce calcul confirme que la réaction est limitée. Comme nous le savons, c'est la réaction inverse (l'hydrolyse) qui limite l'estérification. A l'équilibre, les deux réactions s'effectuant à la même vitesse, les proportions des différents réactifs ne varient plus. Ainsi, «**équilibre**» ne signifie pas «**absence de réaction**» mais «**compensation**» de deux réactions inverses.*

Exercice 2 (bac TC 2010)

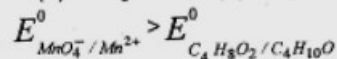
CHIMIE ORGANIQUE

(3 pts)

- 1) Un monoalcool saturé B de masse 11,1 g est obtenu par hydratation de 8,4 g d'un alcène A. Déterminer les formules brutes de A et B. (1pt)
- 2) L'oxydation ménagée de B, par une solution acidifiée de permanganate de potassium en excès, produit de l'acide butanoïque. Après avoir donné la formule semi - développée de B, écrire l'équation bilan traduisant l'oxydation ménagée de cet alcool. (1pt)
- 3) On considère la réaction entre l'acide éthanoïque et le méthylpropan - 2 - ol. Ecrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi - développées des réactifs et des produits. (1pt)

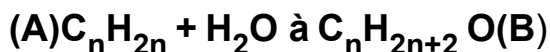
On donne :

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}; M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}; M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$$



CORRIGE

1-Ecrivons l'équation de la réaction de préparation de l'alcool:



Déterminons n en utilisant les données de l'énoncé:

Calcul des masses molaires en fonction de n:

$$M_A = 12n + 2n = m_A / n_A \quad (1) \quad \text{et} \quad M_B = 12n + 2n + 2 + 16 = m_B / n_B \quad (2)$$

La conservation de la masse permet de trouver la masse d'eau qui réagit:

$$m_{\text{eau disp}} = m_B - m_A = 11,1 - 8,4 = 2,7 \text{ g}$$

La quantité de matière correspondante est:

$$n_{\text{eau disp}} = m/M = 2,7/18 = 0,150 \text{ mol.}$$

$$\text{D'après le bilan: } n_{\text{eau disp}} = n_{\text{A disp}} = n_{\text{B formé}} = 0,150 \text{ mol.}$$

$$\text{La relation (1) devient: } 14n = 8,4/0,15 = 56 \text{ d'où } n=4$$

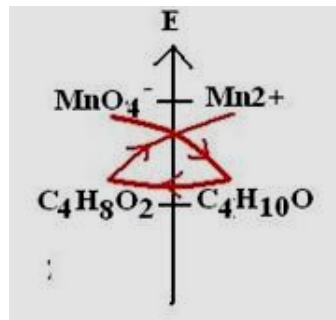
La relation (2) donne également n=4.

La formule brute de l'alcool est donc: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ et de l'alcène: C_4H_8 .

2-L'oxydation ménagée donnant un acide, l'alcool B est de classe primaire.

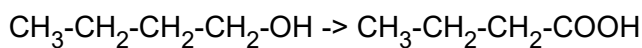
Sa formule semi développée est donc: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

Les potentiels d'oxydoréduction indiquent qu'une réaction spontanée est réalisable suivant le schéma:

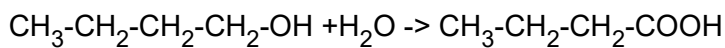


a-Ecrivons la demi- équation électronique du couple (C₄H₈O₂/C₄H₁₀O)

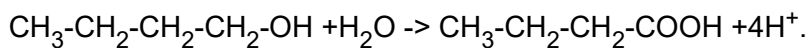
Etape1: écriture initiale



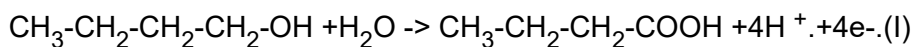
Etape 2: équilibrage des oxygène avec H₂O:



Etape 3: équilibrage des H avec H⁺

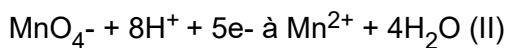


Etape 4: équilibrage des charges:



Dans le sens indiqué, c'est une oxydation (perte d'électrons)

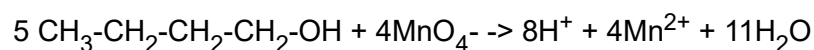
b-L'autre demi-équation s'écrit en respectant a même méthode :



C'est une réduction (gain d'électrons)

c- Tous les électrons gagnés par MnO₄⁻(oxydant) proviennent de l'alcool (réducteur) , le bilan s'écrit:

$$5^*(\text{I}) + 4^*(\text{II})$$



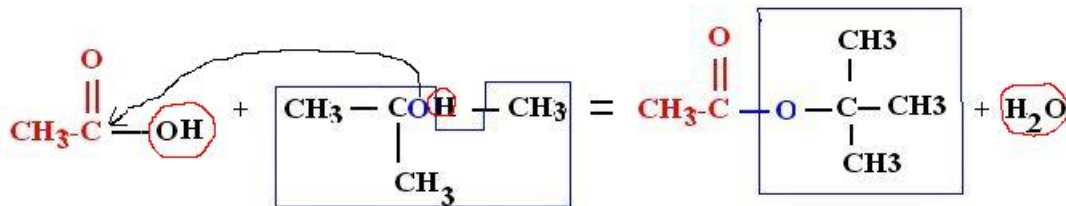
3-Ecriture du bilan de la réaction :



L'explication qui suit ne fait pas partie des connaissances exigibles mais elle facilite l'écriture des équations de réaction:

L'oxygène riche en électrons du fait de la présence de deux doublets libres autour de lui est un site dit **nucléophile** («qui aime les charges positives»).

Le carbone possède une charge partielle positive du fait de sa faible électronégativité par rapport à l'oxygène auquel il est lié. C'est un site **électrophile** («qui aime les électrons»).



L'oxygène de l'alcool (site riche en électron) se lie au carbone fonctionnel de l'acide (site pauvre en électron) pour former un ester

L'ester provient donc de l'acide éthanoïque et du méthyl propan-2-ol, son nom est l'éthanoate de 1,1-diméthyl éthyle.

Exercice 3:TD 2010.

CHIMIE ORGANIQUE

(3 points)

- 1- On réalise l'oxydation ménagée du butan-1-ol par un excès de dichromate de potassium ($2K^+, Cr_2O_7^{2-}$) en milieu acide. Ecrire l'équation bilan de la réaction. (0,75pt)
- 2- Un isomère A du butan-1-ol possède un carbone asymétrique. Représenter en perspective les deux énantiomères de A. (0,75pt)
- 3- On mélange 7,4 g de butan-1-ol avec 6 g d'acide éthanoïque CH_3COOH dans une étuve. Lorsque la réaction atteint son équilibre chimique, il s'est formé 1,2 g d'eau. Déterminer le pourcentage d'alcool estérifié. (1,5pt)
On donne : $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} > E_{C_4H_9O_2/C_4H_{10}O}$

CORRIGE

1- Ecriture de la demi-réaction du couple ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)

L'oxydant dichromate est réduit en ions chrome (III)

Procédons par étape pour réaliser l'équilibrage:

Etapes:

(1) écriture initiale: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$

(2) conservation de l'élément chrome: $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$

(3) conservation de l'élément oxygène: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}^{3+}$

(4) conservation de l'élément hydrogène: $14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}^{3+}$

(5) conservation de la charge: (I) $6\text{e}^- + 14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cr}^{3+}$

Ecriture de la demi-réaction du couple ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2/\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)

Le réducteur butan-1-ol est oxydé en acide butanoïque:

La même technique conduit à:

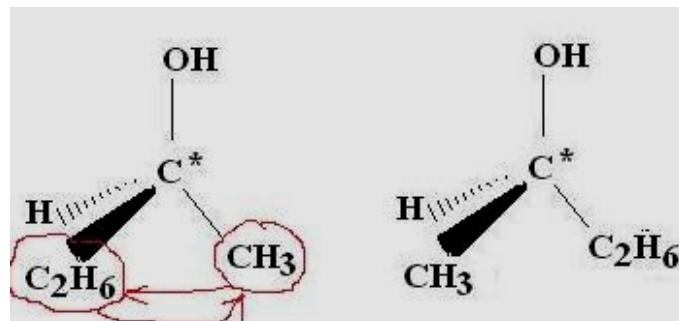
(II) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Bilan: (I)*4 + (II)*6 et après simplification:

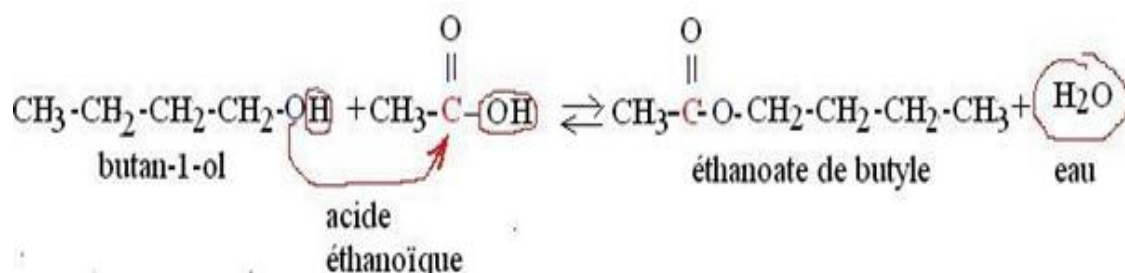
$32\text{H}^+ + 6\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 4\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 8\text{Cr}^{3+}$

2- L'isomère du butan-1-ol qui présente un carbone asymétrique est le butan-2-ol:

Il suffit de représenter un énantiomère et permuter deux de ses groupements pour avoir l'autre comme l'indique le schéma ci-dessous:



3- Ecrivons d'abord l'équation de la transformation chimique (estérification):



Calculons les quantités dans le mélange:

$m=7,4\text{g}$ de butan-1-ol représentent: $n_1=m/M_1=7,4/74=0,10\text{mol}$.

$m'=6\text{g}$ d'acide acétique représentent également $n_2=6/60=0,10\text{mol}$.

Le mélange est donc préparé dans **les proportions stoechiométriques**

La quantité d'ester formé est égale à la quantité d'eau formée, soit: $n_3=1,2/18=6,67 \cdot 10^{-2}\text{mol}$.

Le rendement peut alors s'écrire:

$$r = \frac{\text{ester formé}}{\text{ester formé si réaction totale}} = \frac{6,67 \cdot 10^{-2}}{10 \cdot 10^{-2}} = 0,67$$

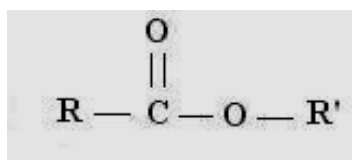
Exercice 4: TC2005

Chimie organique série C 2005(3 points)

1 –On prépare, à partir d'un alcool et d'un acide à chaîne carbonée saturée, un ester E de masse molaire moléculaire $102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cet ester E possède une activité optique.

Donner la formule brute de E. Ecrire sa formule semi-développée plane et son nom. (1,25 pt)

La formule générale d'un ester est:



Un ester résulte de la réaction entre un acide et un alcool.

R est un groupement alkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ provenant de l'acide et R' le groupement provenant de l'alcool.

Par exemple si R est CH_3 et R' est CH_3 la formule brute est $\text{C}_2\text{H}_6\text{COO}=\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$

La formule brute générale est donc: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

$M=102\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=n \cdot 12+2n \cdot 1+16 \cdot 2=14n+32$; et donc $n=5$

La formule cherchée est donc $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

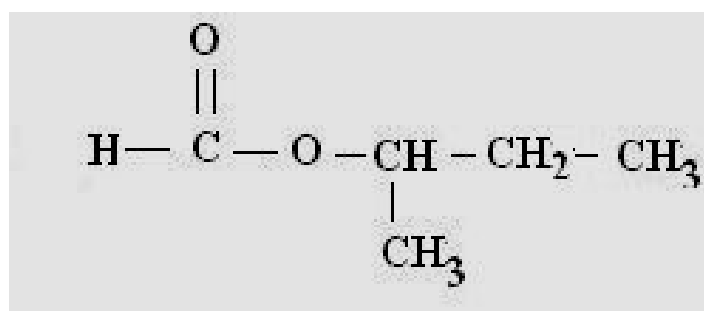
L'ester est optiquement actif cela signifie que la molécule est chirale et possède un carbone asymétrique.

Envisageons toutes les possibilités pour R et R' :

R-	-COO-	-R'
H-	-COO-	-C ₄ H ₉
CH ₃ -	-COO-	-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅ -	-COO-	-C ₂ H ₅
C ₃ H ₇ -	-COO-	-CH ₃

Seul, le groupement C₄H₉, du fait de la possibilité de ramification peut posséder un carbone central lié à 4 groupements différents (carbone asymétrique)

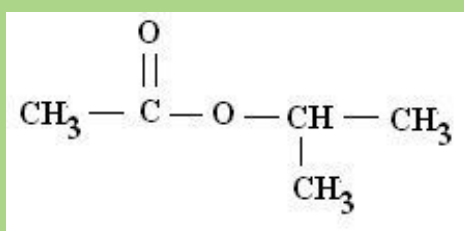
Sa formule semi-développée est:



C'est l'ester provenant de la réaction entre l'acide méthanoïque et le butan-2-ol.

Son nom est méthanoate de 1-méthylpropyle

2 –On considère la molécule F :



L'hydrolyse basique de 5,1g de F en présence de soude en excès donne deux composés organiques A et B. B peut être oxydé facilement par une solution acide de permanganate de potassium.

a –Déterminer les formules semi-développées de A et B.(1,00 pt)

L'ester F provient de la réaction en milieu acide entre l'acide éthanoïque CH_3COOH et un alcool, le propan-2-ol $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ (corps B)

L'hydrolyse basique (saponification) est la réaction inverse en milieu basique, elle donne B et la base conjuguée de l'acide ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$) éthanoate de sodium (corps A)

b –On récupère un produit solide de masse 2,3 g.

Calculer le rendement de cette hydrolyse basique.(0,75 pt)

On donne : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ecrivons le bilan de la réaction en quantité de matière:

	$\text{CH}_3\text{-COO-C}_3\text{H}_7 + \text{Na}^+ + \text{HO}^-$	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
Etat initial	$n_1 = 5,1/102$ excès = $0,050 \text{ mol}$	0 0
Etat final	$n_1 - n_3$	$n_3 = 2,3/82 = 0,028 \text{ mol}$

Le rendement est:

$$r = \frac{n_{\text{éthanoate}}}{n_{\text{éthanoate si réaction totale}}} = \frac{0,028}{0,050} \cdot 100 = 56\%$$

Remarque: le rendement médiocre peut être due a une récupération partielle du produit solide ou une durée trop faible de la réaction. La réaction est en principe totale mais lente.