

Premier exercice (12 pts)
Alcool et estérification

A. Identification de l'alcool (A)

Masse molaire (A) = $88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

masse volumique de (A) = $0,8\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

- Sachant que A est un monoalcool non cyclique, déterminer sa formule moléculaire.
- Ecrire les formules semi développées des isomères possibles de A. donner leurs noms et leurs classes.
- En milieu acide et en présence d'un excès d'oxydant $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, l'alcool se transforme en un composé organique B qui ne subit pas une oxydation poussée.
 - Déduire de ce qu'on observe la classe de l'alcool A.
 - Préciser les formules semi développées possibles de A.
 - Sachant que la chaîne carbonée de (A) est ramifiée, donner le nom de l'alcool A.
 - Ecrire l'équation bilan de l'oxydation ménagée de l'alcool A avec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide.

B. Estérification de l'alcool (A)

On prépare un ester (E) à partir de l'alcool A et de l'acide éthanoïque CH_3COOH .

- Ecrire l'équation de la réaction.
- Cette réaction est lente. Indiquer deux moyens pour l'accélérer.

On chauffe un mélange de $0,5\text{mol}$ d'acide éthanoïque et un volume de 33mL de l'alcool A en présence de l'acide sulfurique concentré. A la fin de la réaction on détermine la quantité de l'acide restant, on trouve que sa quantité de matière est de $0,3\text{mol}$.

- Calculer la quantité de matière de l'alcool A.
- Déterminer le rendement de cette réaction.
- Préciser l'effet d'utiliser une quantité plus grande de l'acide sulfurique concentré sur le résultat de l'estérification.

Deuxième exercice (8 pts)
Equilibre gazeux homogène

Un mélange gazeux équimolaire de NO et NO₂ est introduit dans un récipient de volume 0,6L où l'on fait préalablement le vide. La pression totale initiale est de 0,8atm.

Le récipient est maintenu à une température constante de 27°C.

L'équilibre suivant s'établit : NO (g) + NO₂ (g) ⇌ N₂O₃ (g)

1. Calculer la quantité de matière de chacun des gaz introduits.
2. La pression totale à l'équilibre est de 0,7atm.
 - a. Calculer la pression de chaque constituant à l'équilibre.
 - b. Calculer K_p et en déduire K_c.
 - c. Déterminer la composition centésimale molaire du mélange gazeux obtenu à l'équilibre.
 - d. Calculer la densité du mélange par rapport à l'air.
 - e. Déterminer le coefficient de dissociation α de NO ou NO₂.
3. Si l'équilibre précédant était réalisé à une pression constante de 0,8atm, le coefficient de dissociation sera α'. comparer α et α' et justifier votre réponse.
4. Indiquer deux moyens pour augmenter ce coefficient.

Donnée : M(NO) : 30 g.mol⁻¹
R = 0,08atmL.mol⁻¹K⁻¹

M(NO₂) : 46 g.mol⁻¹

M(N₂O₃) : 76 g.mol⁻¹

Premier exercice (12 pts)
Alcool et estérification

A. Identification de l'alcool (A)				
a	Formule générale $C_nH_{2n+2}O$ $88=12n+2n+2+16=14n+18$	$n=5$	Formule générale $C_5H_{11}OH$	1pt
b	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$ $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$ $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2OH$ $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$ $CH_3-CH_2-C(CH_3)(OH)-CH_3$ $CH_3-CH(CH_3)_2-CH_2OH$	<pentan-1-ol </pentan-1-ol pentan-2-ol pentan-3-ol 3-méthylbutan-1-ol 2-méthylbutan-1-ol 3-méthylbutan-2-ol 2-méthylbutan-2-ol 2,2-diméthylpropan-1-ol	primaire secondaire secondaire primaire primaire secondaire tertiaire primaire	3pt
c.1	Le composé carboné peut être aldéhyde ou cétone mais il ne subit pas l'oxydation poussée alors c'est une cétone. L'alcool A est un alcool secondaire.			1pt
c.2	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$ $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$	pentan-2-ol pentan-3-ol 3-méthylbutan-2-ol	secondaire secondaire secondaire	1/2pt
c.3	La chaîne carbonée est ramifiée, $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$ 3-méthylbutan-2-ol			1/2pt
c.4	<p>Les couples mis en jeu sont: $R-CO-R' / R-CHOH-R'$ et $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$</p> <p><u>Demi équation de réduction</u> : $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$</p> <p><u>Demi-équation d'oxydation</u> : $R-CHOH-R' \rightarrow R-CO-R' + 2H^+ + 2e^-$</p> <p>$3R-CHOH-R' + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3R-CO-R' + 2Cr^{3+} + 7H_2O$</p> <p>$3CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightarrow 3CH_3-CH(CH_3)-CO-CH_3 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$</p>			1pt
B. Estérification de l'alcool (A)				
a	$CH_3COOH + CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3 \rightleftharpoons CH_3COO-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3 + H_2O$			1/2pt
b	On augmente la vitesse de cette réaction par : addition du catalyseur H_2SO_4 Chauffage.			1/2pt
c	$\rho = \frac{m}{V} \quad m = \rho \cdot V \quad n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,8 \cdot 33}{88} = 0,3mol$			1/2pt

d	$0,5-x = 0,3 \quad x = 0,5 - 0,3 = 0,2 \text{ mol}$	1 1/2pt																			
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>acide</th> <th>alcool</th> <th>ester</th> <th>eau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Etat initial (mol)</td> <td>0,5</td> <td>0,3</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>Etat d'équilibre (mol)</td> <td>0,5 - x</td> <td>0,3 - x</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,3</td> <td>0,1</td> <td>0,2</td> <td>0,2</td> </tr> </tbody> </table> <p>Le mélange n'est pas stœchiométrique : n(ester) théorique = n (alcool) = 0,3mol</p> $R = \frac{0,2}{0,3} \cdot 100 = 66,6\%$			acide	alcool	ester	eau	Etat initial (mol)	0,5	0,3	0	0	Etat d'équilibre (mol)	0,5 - x	0,3 - x	x	x		0,3	0,1	0,2
	acide	alcool	ester	eau																	
Etat initial (mol)	0,5	0,3	0	0																	
Etat d'équilibre (mol)	0,5 - x	0,3 - x	x	x																	
	0,3	0,1	0,2	0,2																	
e	<p>l'acide sulfurique concentré est une substance desséchante qui élimine l'eau qui est un des produits. L'équilibre se déplace dans le sens direct d'après la loi de Le Châtelier (la réaction se déplace pour s'opposer à la variation). alors le rendement augmente.</p>	1pt																			

Premier exercice (8 pts)						
Equilibre gazeux homogène						
a		NO	NO ₂	N ₂ O ₃	1pt	
	Etat initial (atm)	0,4	0,4	0		
	Etat d'équilibre (atm)	0,4-x	0,4-x	x		0,8-x
		0,3	0,3	0,1		0,7
b	<p>Le mélange est équimolaire et Ptotale=0,8atm</p> $P_t \cdot V = nRT \quad n = \frac{P_t \cdot V}{RT} = \frac{0,8 \cdot 0,6}{0,08 \cdot 300} = 0,02 \text{ mol}$ <p>n(NO)=n(NO₂)=0,01mol</p>				1pt	
c	<p>Pt à l'équilibre = 0,7</p> $0,8-x = 0,7 \quad x = 0,1 \text{ atm}$ <p>P(NO) = P(NO₂) = 0,3atm P(N₂O₃)=0,1atm</p>				1pt	
d	<p>a. $K_p = \frac{P(N_2O_3)}{P(NO) \cdot P(NO_2)} = \frac{0,1}{0,3 \cdot 0,3} = 1,11$</p>				1/2pt	
	<p>$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} \quad \Delta n = 1 - (1+1) = -1$</p> <p>$K_c = 1,11(0,08 \cdot 300)^1 = 26,66$</p>				1/2pt	
e	<p>$X_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{P_i}{P_t}$</p> <p>$X(NO) = X(NO_2) = \frac{0,3}{0,7} \cdot 100 = 42,857\% \quad X(N_2O_3) = \frac{0,1}{0,7} \cdot 100 = 14,286\%$</p>				1pt	
f	<p>$M = \sum X_i M_i = \left(\frac{0,3}{0,7} \cdot 30 \right) + \left(\frac{0,3}{0,7} \cdot 46 \right) + \left(\frac{0,1}{0,7} \cdot 76 \right) = 43,42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$</p> <p>$d = \frac{M}{29} = \frac{43,42}{29} = 1,497$</p>				1pt	

g	$\alpha = \frac{P_x}{P_{initiale\ partielle}} = \frac{0,1}{0,4} = 0,25$	1/2pt
h	P = 0,8atm > 0,7atm la réaction se déplace dans le sens direct pour s'opposer à la variation selon Le Châtelier. α augmente. $\alpha' > \alpha$.	1/2pt
i	Si [NO] ou [NO ₂] augmente, sens direct, α augmente. V diminue P augmente sens direct, α augmente.	1pt

Premier exercice (12 pts)
Alcool et estérification

B. Identification de l'alcool (A)

a. Formule générale C_nH_{2n+2}O

$$88 = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$$

$$n = 5$$

Formule générale C₅H₁₁OH

1pt

- | | | |
|---|-------------------------|------------|
| b. CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH | pentan-1-ol | primaire |
| CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₃ | pentan-2-ol | secondaire |
| CH ₃ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃ | pentan-3-ol | tertiaire |
| CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ OH | 3-methylbutan-1-ol | primaire |
| CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ OH | 2-methylbutan-1-ol | primaire |
| CH ₃ -CH(CH ₃)-CH(OH)-CH ₃ | 3-methylbutan-2-ol | secondaire |
| CH ₃ -CH ₂ -C(CH ₃)(OH)-CH ₃ | 2-methylbutan-2-ol | tertiaire |
| CH ₃ -CH(CH ₃) ₂ -CH ₂ OH | 2,2-dimethylpropan-1-ol | primaire |

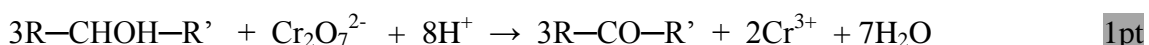
3pt

c.1. Le composé carbonylé peut être aldéhyde ou cétone mais il ne subit pas l'oxydation poussée alors c'est une cétone. L'alcool A est un alcool secondaire. 1pt

c.2. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ pentan-2-ol secondaire 1/2pt
 $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$ 3-methylbutan-2-ol secondaire

c.3. La chaîne carbonée est ramifiée, $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$ 3-methylbutan-2-ol 1/2pt

c.4. Les couples mis en jeu sont: $\text{R-CO-R}' / \text{R-CHOH-R}'$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$
Demi équation de réduction: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
Demi équation d'oxydation: $\text{R-CHOH-R}' \rightarrow \text{R-CO-R}' + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



B. Estérification de l'alcool (A)

a. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 1/2pt

b. On augmente la vitesse de cette réaction par : addition du catalyseur H_2SO_4

Chauffage.

1/2pt

c. $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} \quad n = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0,8 \cdot 33}{88} = 0,3\text{mol}$ 1/2pt

d. $n(\text{acide réagi}) = 0,5 - 0,3 = 0,2\text{mol}$ 1 1/2pt

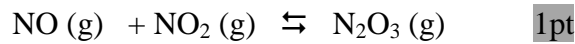
	acide	alcool	ester	eau
Etat initial (mol)	0,5	0,3	0	0
Etat d'équilibre (mol)	0,5 - x	0,3 - x	x	x
	0,3	0,1	0,2	0,2

Le mélange n'est pas stœchiométrique : $n(\text{ester}) \text{ théorique} = n(\text{alcool}) = 0,3\text{mol}$

$$R = \frac{0,2}{0,3} \cdot 100 = 66,6\% \quad 1\text{pt}$$

e. l'acide sulfurique concentré est une substance desséchante qui élimine l'eau qui est un des produits. L'équilibre se déplace dans le sens direct d'après la loi de Le Châtelier (la réaction se déplace pour s'opposer à la variation). alors le rendement augmente. 1pt

I- Equilibre gazeux homogène



	NO	NO ₂	N ₂ O ₃	
Etat initial (atm)	0,4	0,4	0	
Etat d'équilibre (atm)	0,4-x	0,4-x	x	0,8-x
	0,3	0,3	0,1	0,7

b. Le mélange est équimolaire et P_{totale}=0,8atm

$$P_t.V = nRT \quad n = \frac{P_t.V}{RT} = \frac{0,8 \cdot 0,6}{0,08 \cdot 300} = 0,02 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}) = n(\text{NO}_2) = 0,01 \text{ mol} \quad 1\text{pt}$$

c. P_t à l'équilibre = 0,7

$$0,8 - x = 0,7 \quad x = 0,1 \text{ atm}$$

$$P(\text{NO}) = P(\text{NO}_2) = 0,3 \text{ atm} \quad P(\text{N}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ atm} \quad 1\text{pt}$$

$$d. K_p = \frac{P(\text{N}_2\text{O}_3)}{P(\text{NO}) \cdot P(\text{NO}_2)} = \frac{0,1}{0,3 \cdot 0,3} = 1,11 \quad 1/2\text{pt}$$

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} \quad \Delta n = 1 - (1+1) = -1 \quad 1/2\text{pt}$$

$$K_c = 1,11(0,08 \cdot 300)^1 = 26,66$$

$$e. X_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{P_i}{P_t}$$

$$X(\text{NO}) = X(\text{NO}_2) = \frac{0,3}{0,7} \cdot 100 = 42,857\% \quad X(\text{N}_2\text{O}_3) = \frac{0,1}{0,7} \cdot 100 = 14,286\% \quad 1\text{pt}$$

$$f. M = \sum X_i M_i = \left(\frac{0,3}{0,7} \cdot 30 \right) + \left(\frac{0,3}{0,7} \cdot 46 \right) + \left(\frac{0,1}{0,7} \cdot 76 \right) = 43,42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$d = \frac{M}{29} = \frac{43,42}{29} = 1,497 \quad 1\text{pt}$$

$$g. \alpha = \frac{P_x}{P_{\text{initiale partielle}}} = \frac{0,1}{0,4} = 0,25 \quad 1/2\text{pt}$$

h. P = 0,8atm > 0,7atm la réaction se déplace dans le sens direct pour s'opposer à la variation selon Le Châtelier. α augmente. α' > α. 1/2pt

i. Si [NO] ou [NO₂] augmente, sens direct, α augmente.

V diminue P augmente sens direct, α augmente. 1pt

