

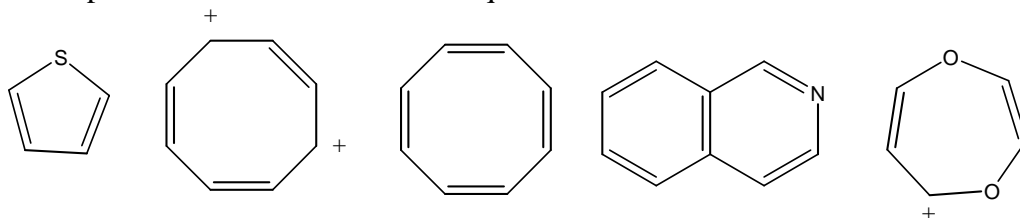
ANALYSE ORGANIQUE

Problèmes Supplémentaires

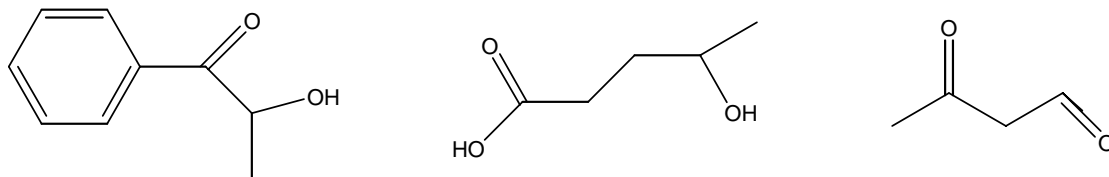
#2

- Le 2,3,3-triméthylpentane est un alcane. Indiquez son équation équilibrée de combustion.
- Complétez les réactions suivantes lorsque la réaction est possible :
 - butane + H_2SO_4 conc. \rightarrow
 - but-2-yne + HCl \rightarrow
 - but-2-yne + O_3 \rightarrow
 - but-2-yne + KMnO_4 \rightarrow
 - isopropylbenzène + $\text{KMnO}_4 \xrightarrow{\Delta}$
 - 2-méthylcyclohexan-1-ol + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$
 - 1-méthylcyclohexan-1-ol + $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$

- Un inconnu est hexène ou hexanal. On le mélange avec une solution orangée de dichromate en milieu acide. La solution tourne au vert. Quel est le composé inconnu? Justifiez.
- Les composés suivants sont-ils aromatiques?



- Suggérez une méthode chimique pour distinguer entre le t-butanol et le n-butanol. Si possible, illustrez le mécanisme. Justifiez.
- Trouvez un moyen chimique pour distinguer entre le butanal et la butan-2-one. Donnez la(les) réaction(s).
- Un inconnu est très peu soluble dans l'eau mais est soluble dans une solution d'hydroxyde de sodium. Est-ce l'alcool benzylique ou le p-méthylphénol? Justifiez.
- Donnez le résultat des tests de Tollen et Benedict pour :



- Illustrez le mécanisme pour la formation de l'hémiacétal provenant de la réaction du 5-hydroxypentanal en milieu acide.
- L'ozonolyse d'un composé de formule moléculaire C_8H_{14} a produit le 2,5-diméthylhexane-1,6-dial. Quel est le composé en question?
- Le test du permanganate en milieu alcalin permet-il de distinguer entre le butan-1-ol et le butanal? Justifiez.

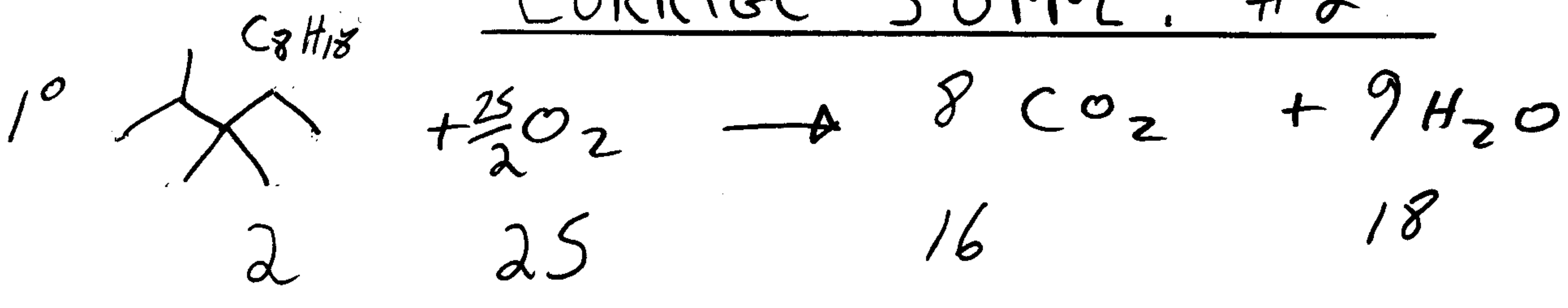
12. Voici quelques composés organiques :

1. Hexane;
2. hexan-2-ol;
3. hex-2-ène;
4. hexan-2-one;
5. hexanal;
6. acide hexanoïque (caproïque);
7. acide stearique;
8. phenol;
9. acide benzoïque;
10. propanoate d'éthyle;
11. éther propylique.

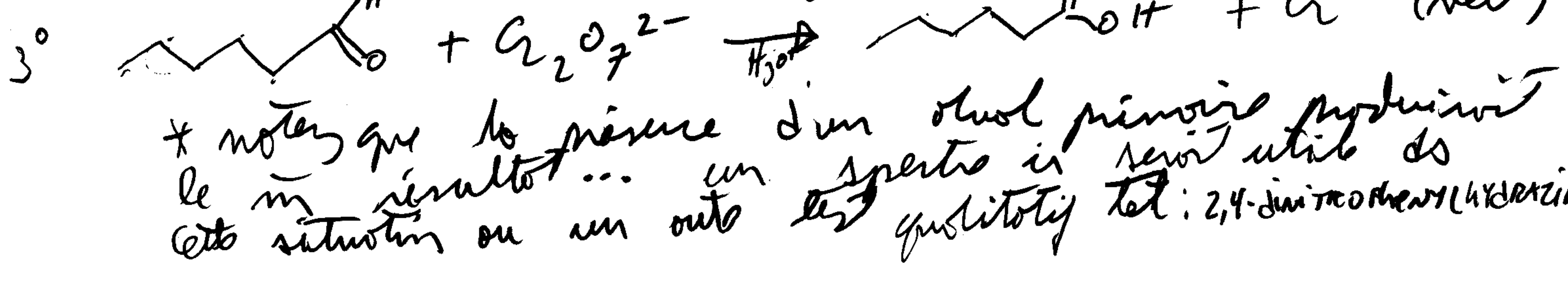
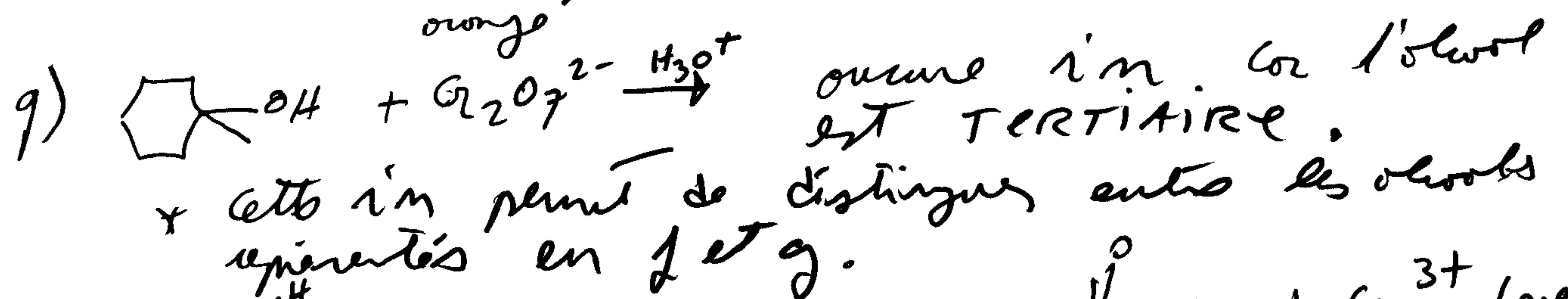
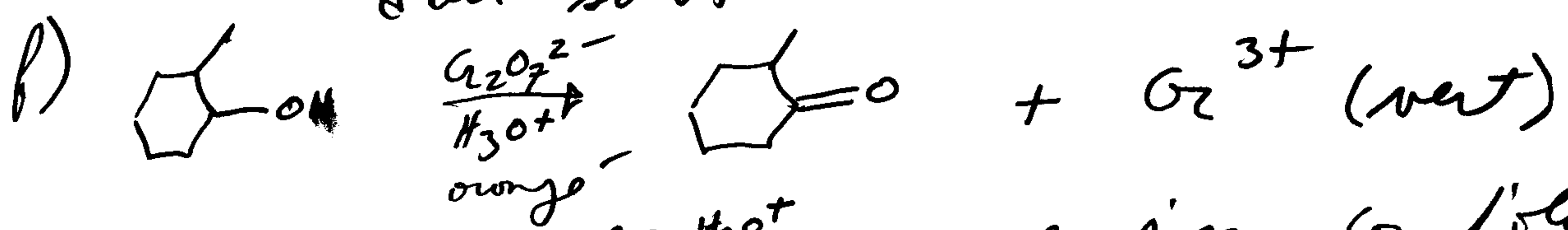
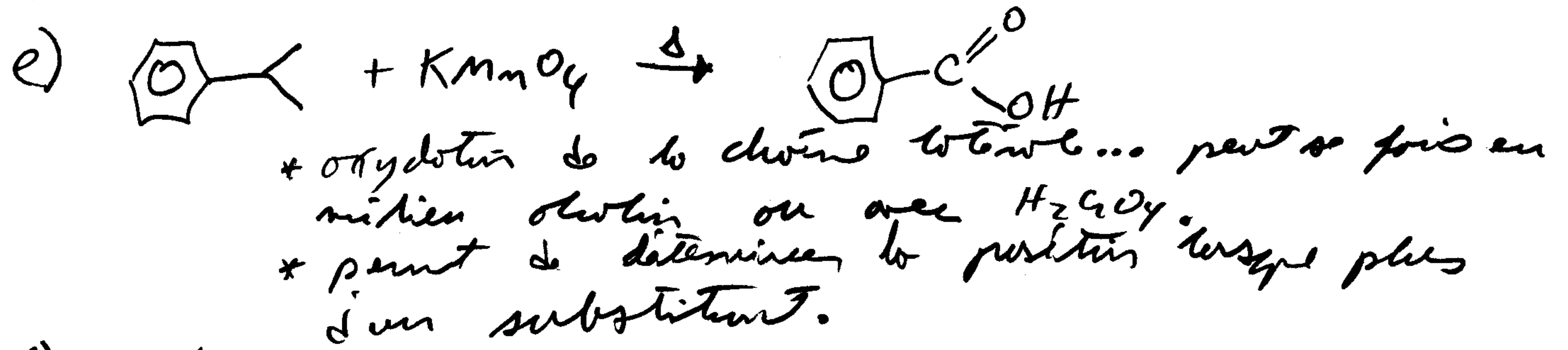
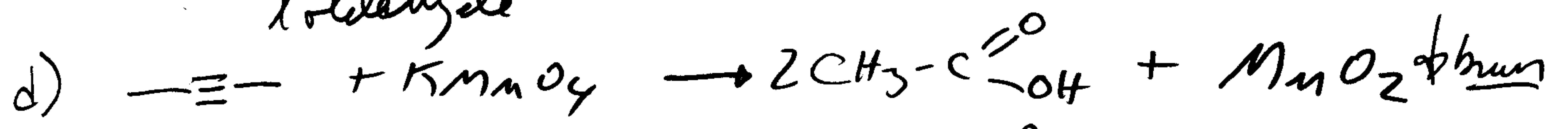
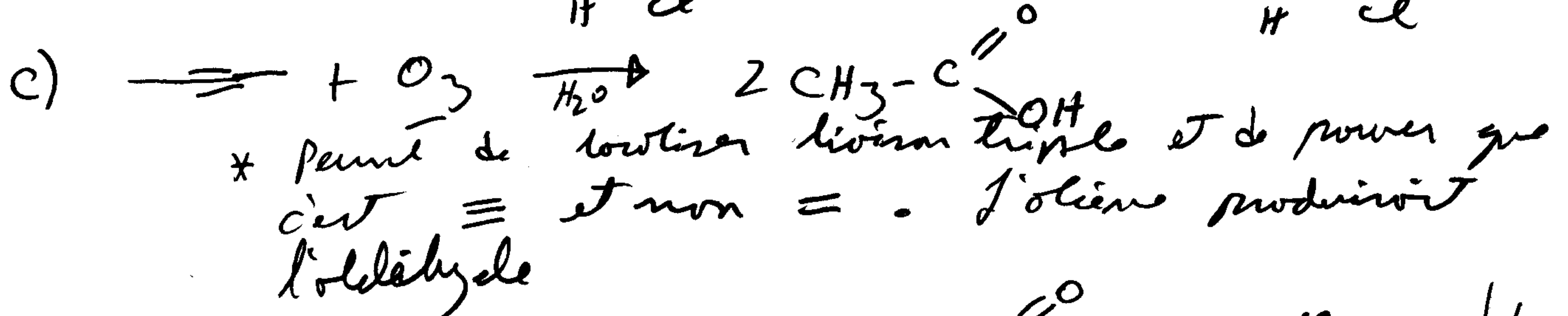
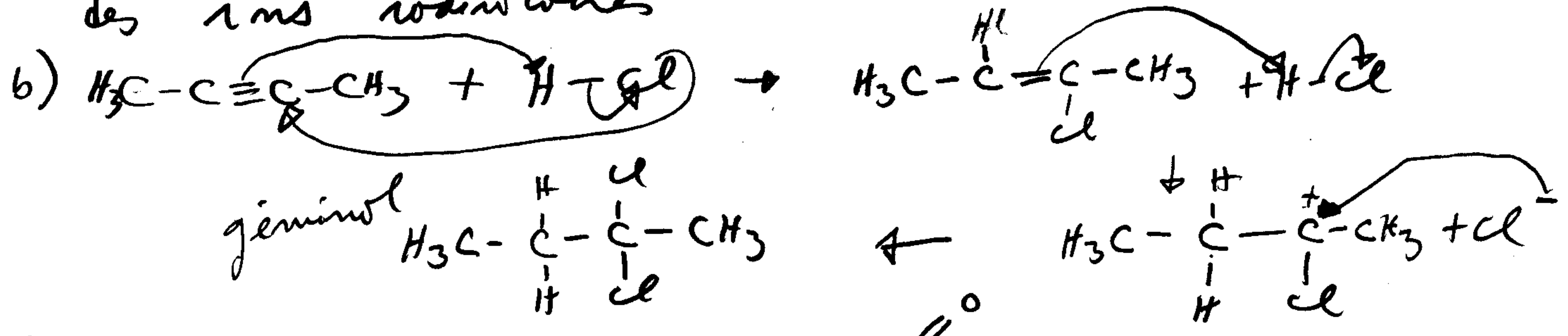
- a) Comparez les températures d'ébullition des liquides.
- b) Identifiez les acides.
- c) Identifiez les composés solubles dans l'eau.
- d) Identifiez les composés solubles dans l'acide sulfurique concentré.
- e) Trouvez une réaction permettant l'identification par voie de la formation d'un composé dérivé pour un nombre maximum des composés. Décrivez les réactions.
- f) Utilisez des tests qualitatifs pour distinguer les composés.

13. Suggérez des usages courants pour les alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques, alcools, phénols, éthers, époxydes, aldéhydes, cétones, esters et acides carboxyliques.

CORRIGÉ SUPPL. #2



2° a) l'olène ne réagit pas avec H_2SO_4 car. Il ne fait que des ions radicalaires

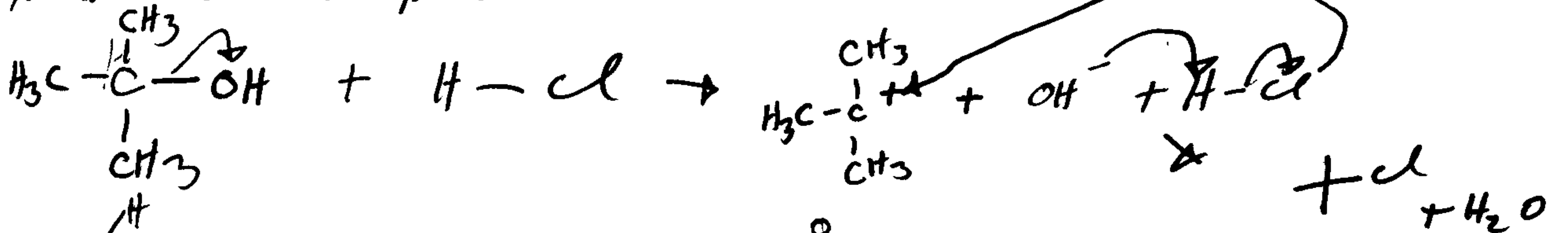


4. aromatiques a, b, d
 non aromatiques c, e → 8e⁻ résonants, Hückel non respecté

5. CO CCCCO

* Pos de im avec JONES (H2CrO4)
 Tourne au vert en présence de Cr(III)

* im rapide avec Lucas (HCl, ZnCl2)
 Pos de im car alcool 1°
 ↳ formation d'une 2^e phase



6. CCCC=O CCC(=O)C
 * Tollens: positif manoir
 autre im



* JONES H2CrO4 w/in vert (Cr(III))
 Pos de im avec JONES

* base de SCHIFF
 ↳ couleur pourpre
 Pos de im avec Schiff

* PP⁺ de CuO avec test de Benedict (Cu2+, OH-, citrate)
 Pos de im avec Benedict.
 ⇒ microismes non requis pour ces im(s).

7. soluble ds NaOH : inconnu oxide
 insoluble ds H₂O : plus de SC

OC1=CC=CC=C1 alcool primaire, aucun caractère oxide due non soluble ds les bases.

OC1=CC=C(C=C1)O 2 hybridés de inconnu dérivés en (+) sur le O de l'alcool. ⇒ H a caractère oxide (phénol)



* notez que le p-cresol réagirait aussi avec une sol'n ferrique pour donner un complexe colore...

8.

Tollen

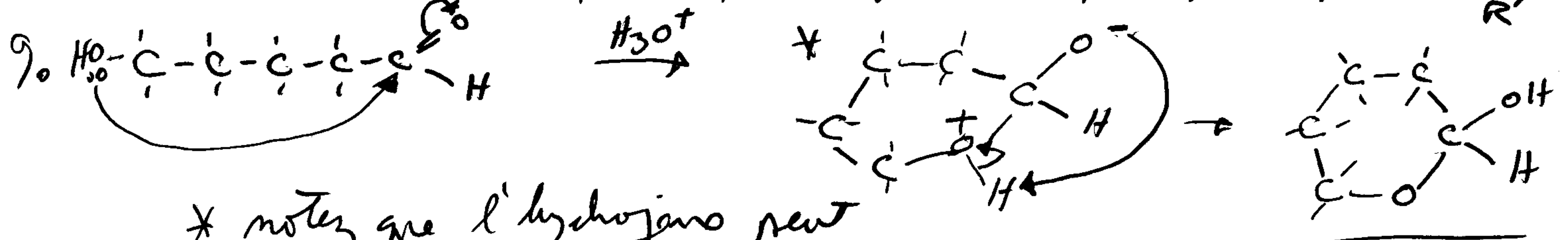
Benedict

(3)

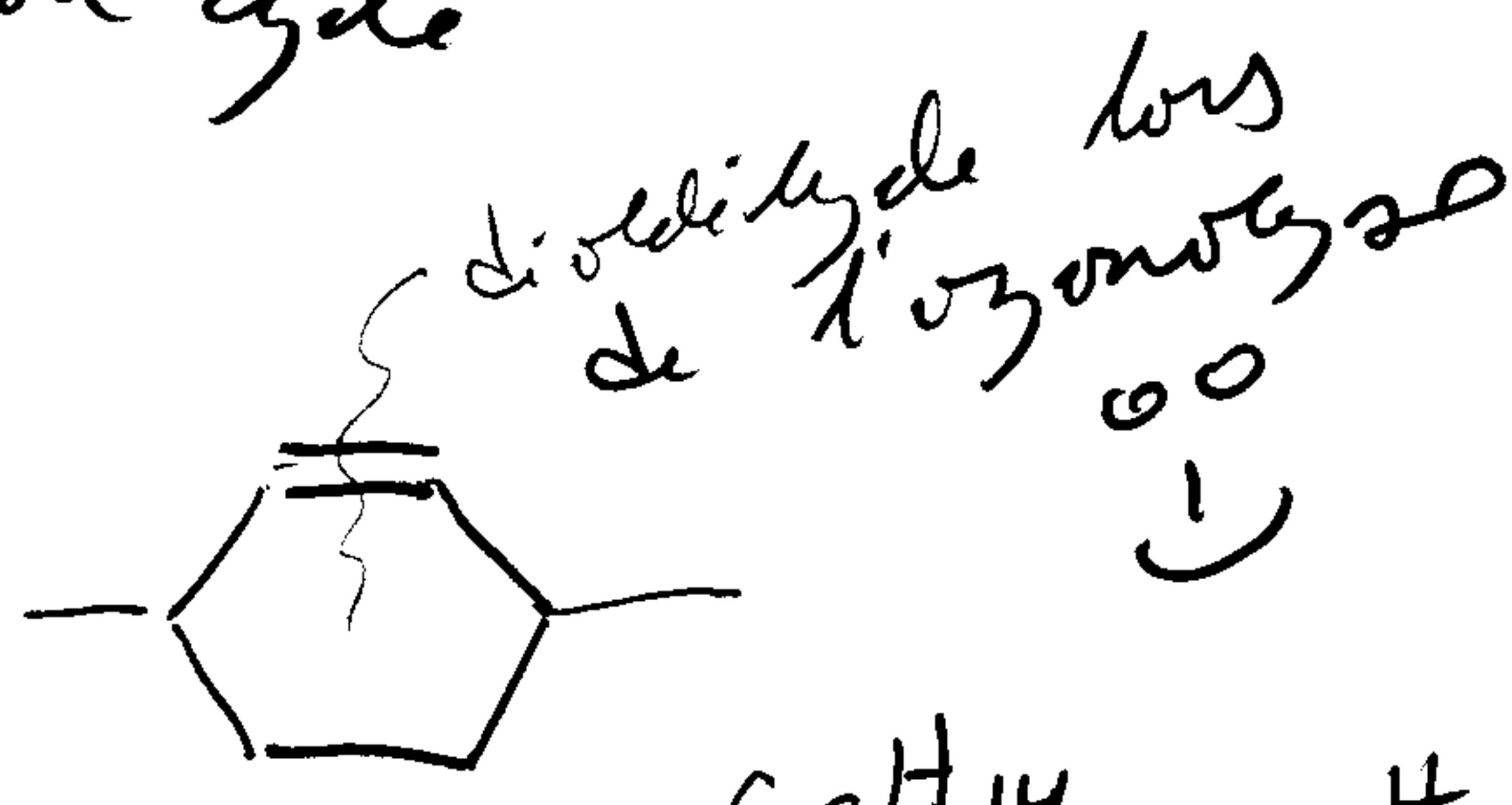
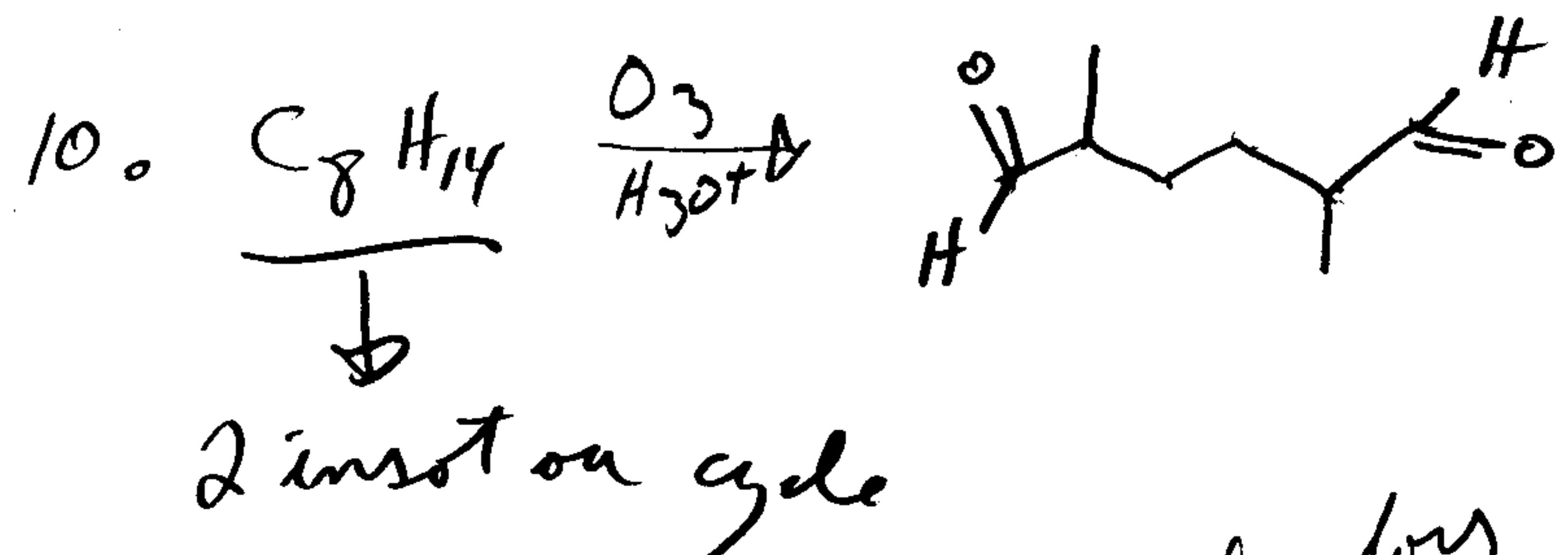
- a) ouine in cor *
pos un aldéhyde
- b) idem (no de in)
- c) miroir d'argent

- ouine in cor pas en *
fit oxydable
- idem (pas de in)
- pré usage de Cu₂O

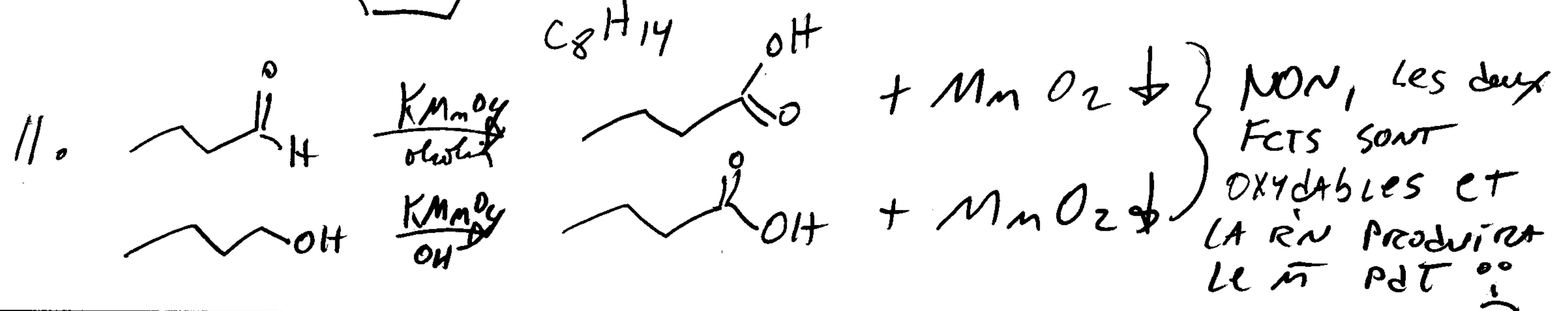
* En réalité, les tests sont positifs pour les α-HYDROXYCÉTONES. C'est la raison pour laquelle le fructose, un CÉTOSE donne un test de Tollen positif malgré le fait que le fit soit $\begin{matrix} R-C=O \\ | \\ R' \end{matrix}$



⇒ ne pas mélanger avec un ACÉTAL pour lequel le fit alcool est transformé en éther (2 pts éther). Possible si un excès de l'alcool de départ est utilisé; pas ici.



* Comme on ouvre un di-aldéhyde, on peut prévoir qu'un liaison double (aldéhyde + alcool) fut brisée et que le composé est cyclique... (2 insats ou cycle)



12 a) les liquides N-P sont : 1, 3, 11
 P + H : 2, 6
 P : 4, 5, 10

* 1, 3 sont très semblables et basse Téb. (m#e-)
 11 > 1 et 3 car plus d'e- molécaire que N-P.

* ensuite on passe aux points sans point H.
 #e- sero le facteur prédominant... Comme on retourne l'équivalent de 7 méthyles de chaux, on regarde la géométrie (polarisabilité)

5 -> linéaire > 4 -> ramifié sur C#2 > 10

donc $\underbrace{5 > 4 > 10}_{\text{semblables}} > \underbrace{11 > 1 \sim 3}_{\text{semblables}}$

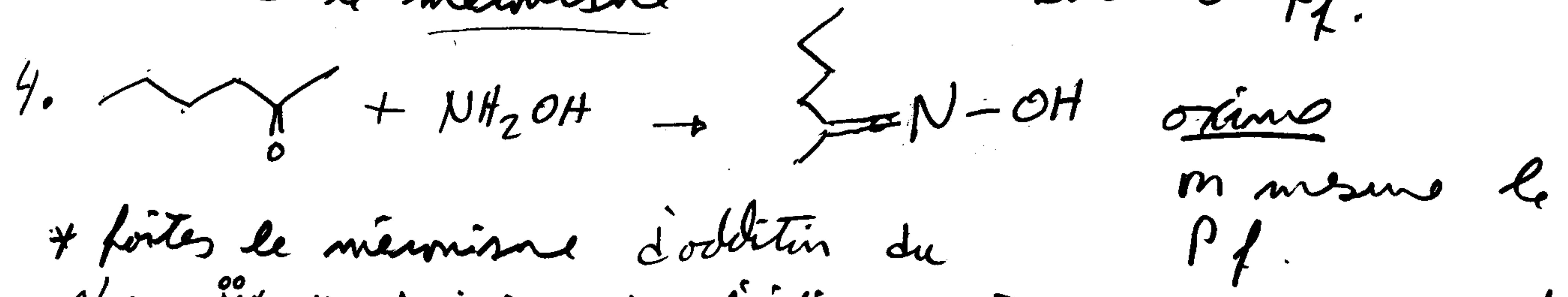
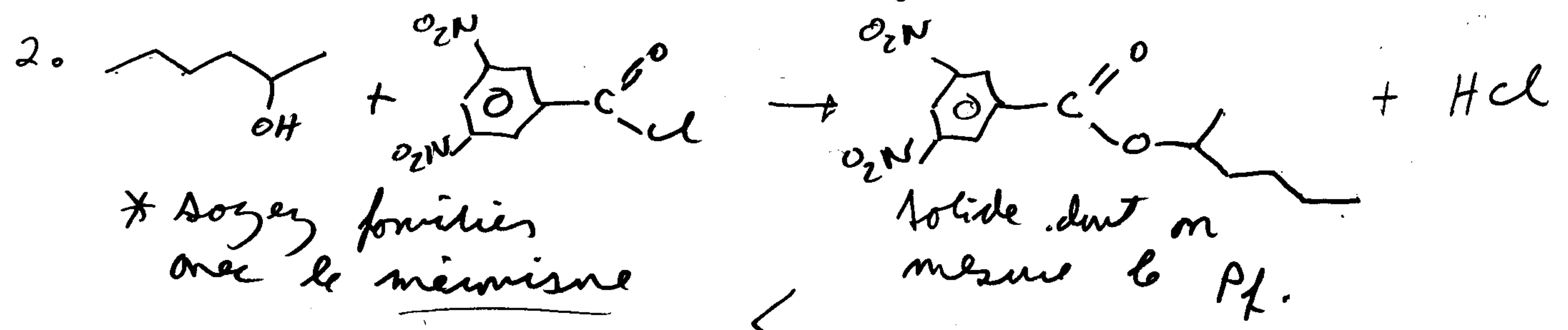
* finalement, on passe aux points H
 6 contient plus d'e- que 2 donc Téb >
 6 > 2 > resto

de plus, l'oxide a normalement une Téb supérieure à celle de l'alcool.

b) 6, 7 et 8 sont oxides
 c) tous insolubles de H2O

d) 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 solubles de H2SO4 conc.

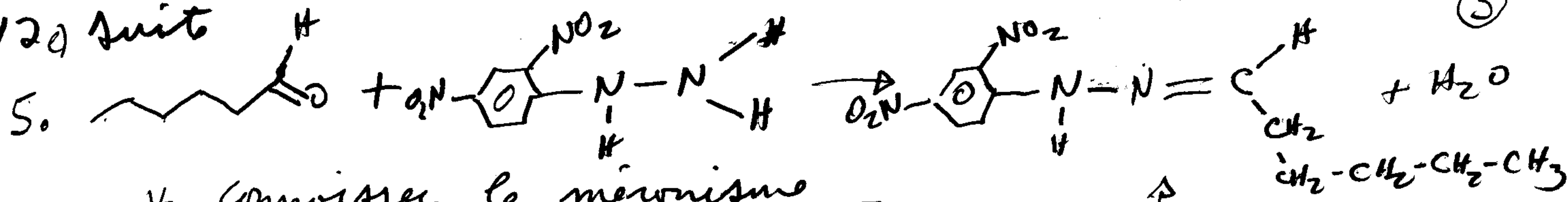
e) 1. Pos de dérivés 3. idem



* faites le mémorisme d'addition de Nu NH2OH suivie de l'élimination d'une molécule d'eau...
 * test pour #S fonctions aussi...

#120 suite

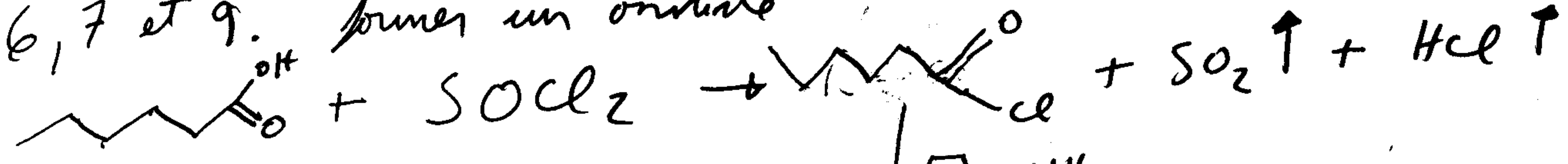
⑤



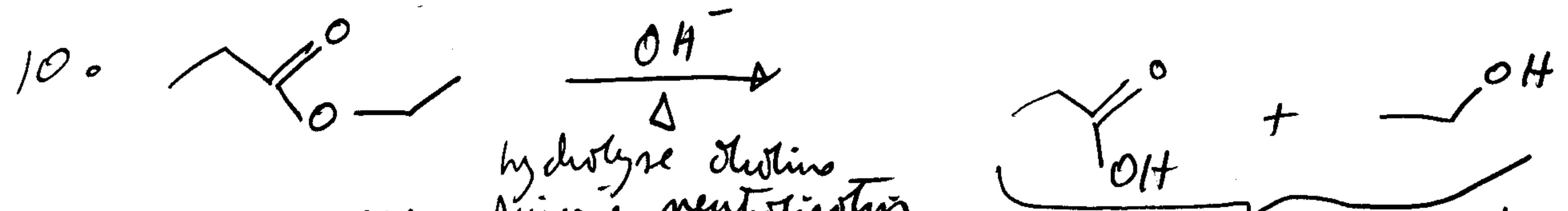
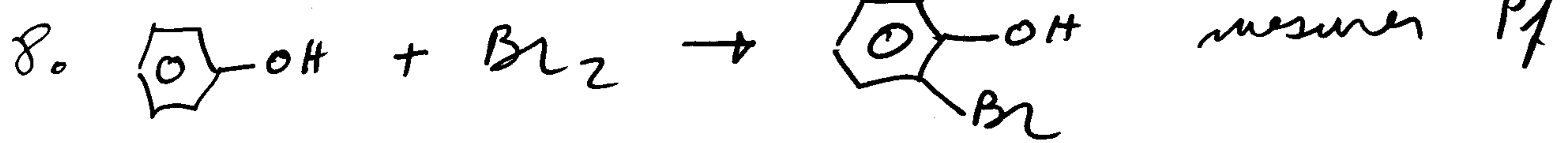
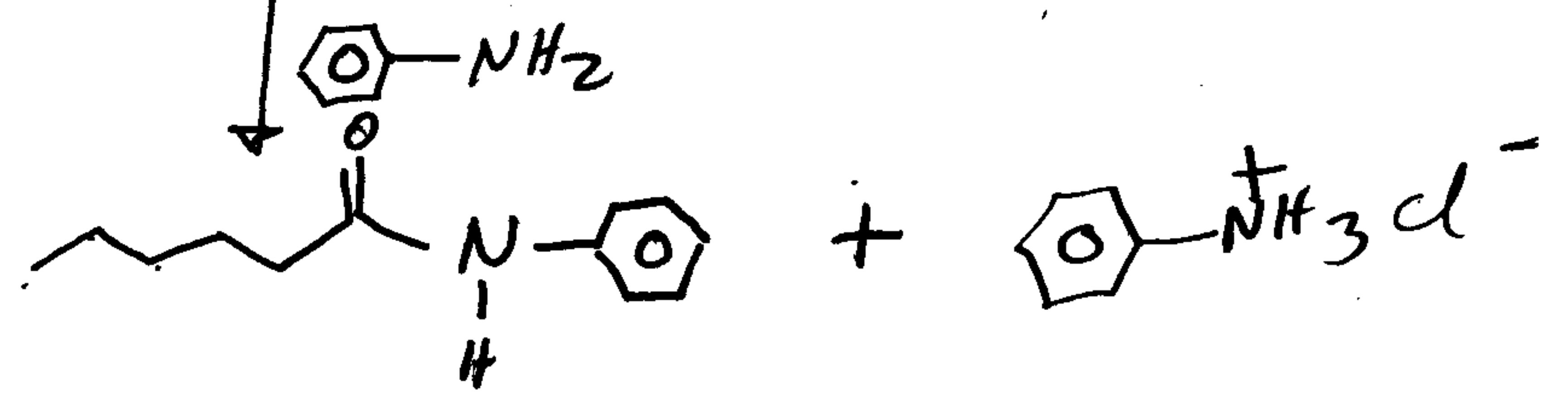
* connaissez le mécanisme d'addition suivi de l'élimination de l'eau

↑
HYDRATONE
mesurer son P_f

6, 7 et 9. former un onitrate

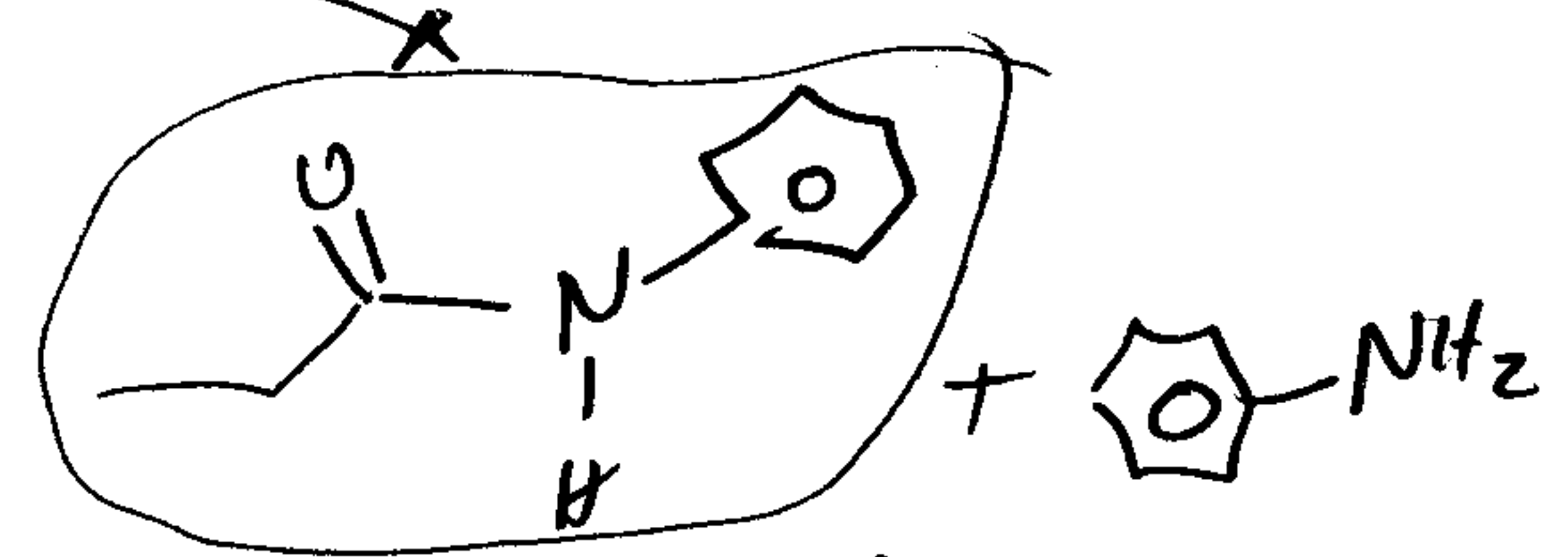
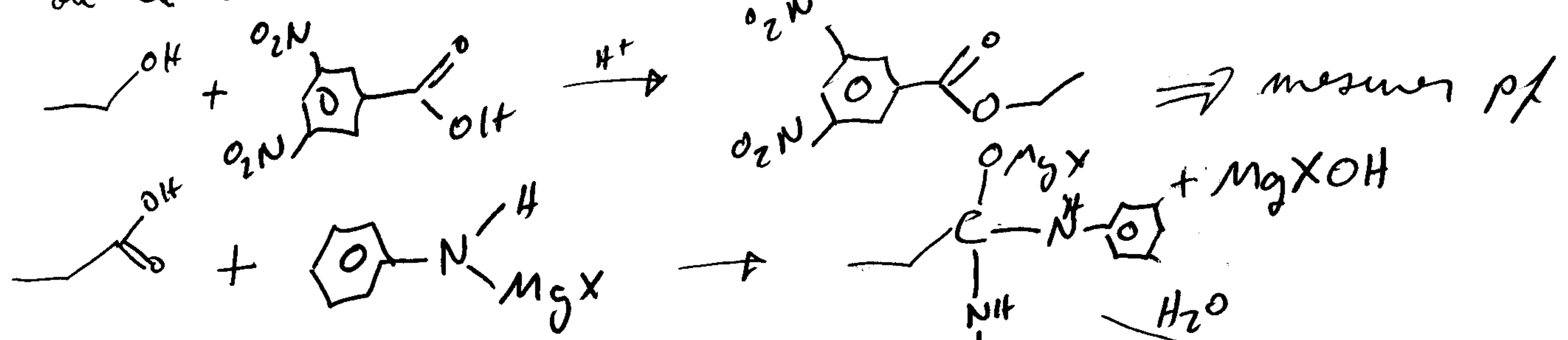


mesurer le pt de fusion

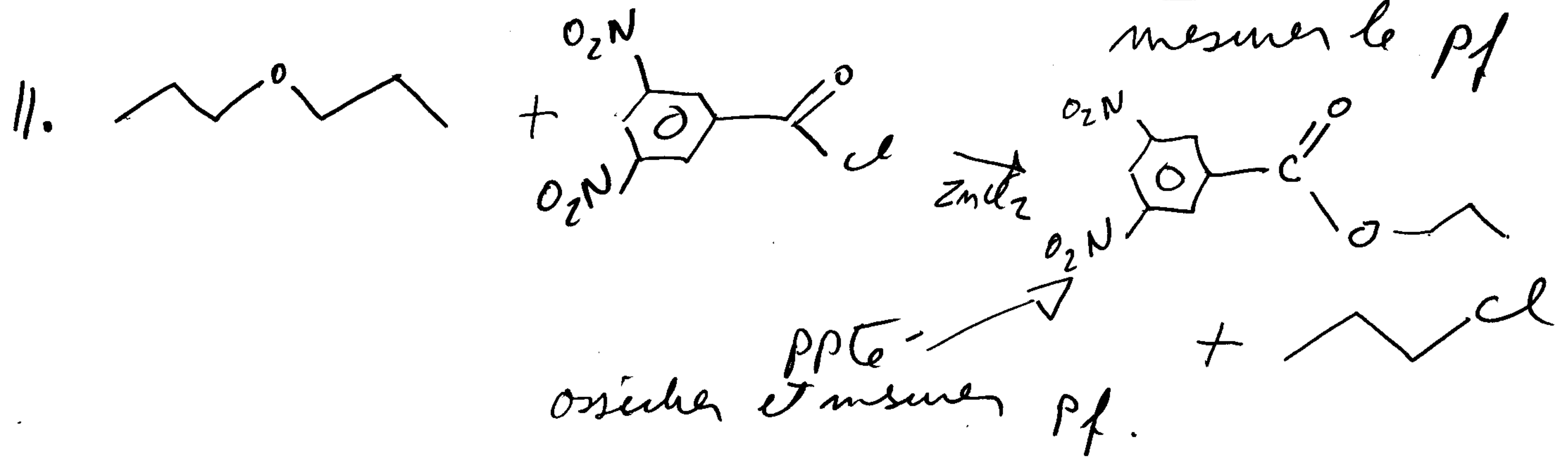


hydrolyse de l'ester
ajout de K₂Cr₂O₇ suivie neutralisation
ou de chlorure de ... acide

2 liquides donc formation d'autres dérivés



mesurer le P_f



Suite #12 f)

⇒ #4 et 5 réagissent avec 2,4-dinitrophenylhydrazine pour former un ppté, on sait donc que c'est C^{10} et/ou $R-C(=O)-R$.

* #5 Tollen = miroir
Jones = Cr^{III} vert

Schiff = couleur pourpre

* #4 négatif avec les tests.

} aldéhyde

⇒ #3 et #8 réagissent avec eau de brome pour former un ppté ↓ forme ppté. disparaître la couleur... oléine, oléine ou phénol ou aromatique avec groupement oléine (note #9 est le seul auto aromatique et le $COOH$ est dissolvant).

#8 devient coloré avec Fe^{3+} ⇒ Phénol

#8 réagit avec Na (s) en dégageant H_2 ↑ phénol ou alcool

#3 est invariable p/r à ces tests. Cependant, il réagit au test de Breyer... donc oléine.

Le test Breyer n'est pas effectué au départ car l'alcool et l'aldéhyde auraient aussi formé le ppté de MnO_2 Brun.

⇒ #2 ne peut pas être caractérisé par l'eau car il est insoluble au départ (il ne venait pas de 2^e phase opposée).

Le test de Jones few change la couleur de orange $Cr_2O_7^{2-}$ à vert Cr^{III} ... l'aldéhyde interfère mais il est déjà identifié avec 2,4-dinitrophenylhydrazine.

⇒ #1 hexane semble être le seul composé insoluble de H_2SO_4 ac. ainsi, le composé doit rester inchange. Le test n'est pas un test qualitatif final mais permet tt de m d'aider à élucider la nature du composé avec la liste des Encourus 1 à 11.

Suite #12 f)

(7)

#10 → à la base, on devrait reconnaître une odeur fruitée caractéristique des esters, en appliquant le test de l'hydroxyamine ($\text{NH}_2\text{-OH}$) suivi du Fe^{3+} , on verra apparaître une couleur magenta (rouge).

Le test peut-ê faussé par le phénol #8. Comme il est déjà identifié

Il reste maintenant #6, 7 et 9, ^oo ^oo ^oo + #11.

comme ils sont peu solubles ds H_2O , le pH ne sera pas très révélateur

#9 devrait dégager CO_2 en faisant réagir avec NaHCO_3 , de plus, la réaction avec AlCl_3 et azobenzène produira un complexe rouge (car présence d'acétate). la réaction sera lente car COOH est désactivant...

#6 et 7 pourront ê esterifiés par EtOH et H_2SO_4 ... #7 ne dégagera probablement pas d'odeur car sa chaîne hydrocarbonée est trop longue...

#7 pourra être neutralisé par NaOH (spécifiquement) pour produire un savon dans la solution (solide gélatineux et blanc.)

l'IR confirmera l'existence de ces cas par la bande OH qui débute à ~ 2500 et qui se rend vers 3500 cm^{-1} . La bande sera moins intense ds le cas de l'acide stearique

#11. Il est identifié par défaut ^oo ^oo on peut le transformer en iodeure par la réaction avec HI . en chauffant, les vapeurs qui entrent en contact avec Hg^{2+} formeront HgI_2 , un solide orange. on a donc la confirmation du dernier composé ^oo ^oo NOUS SOMMES HEUREUX! ^oo