

EXERCICES Appliquer le cours

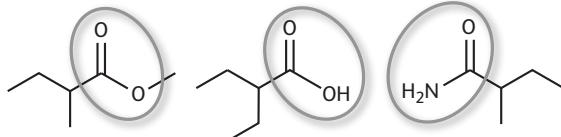
I Les molécules organiques (§1 du cours)

10. Utiliser la représentation topologique

a. C_5H_{10} b. $C_6H_{12}O_2$
c. $C_6H_{12}O_2$ d. $C_5H_{11}NO$

11. Identifier des classes fonctionnelles

a. et b.



c. (a) est un alcène, (b) un ester, (c) un acide carboxylique et (d) un amide

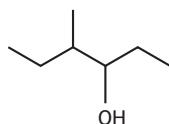
I Nomenclature des molécules organiques (§2 du cours)

12. Nommer des molécules organiques

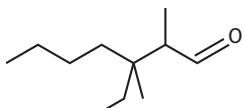
(a) est le 2-méthylbut-2-ène.
(b) est le 2-méthylbutanoate de méthyle.
(c) est l'acide 2-éthylbutanoïque.
(d) est le 2-méthylbutanamide.

13. Écrire des formules topologiques

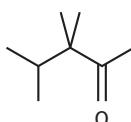
a. 4-méthylhexan-3-ol:



b. 3-éthyl-2,3-diméthylheptanal:



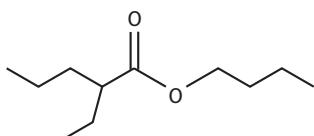
c. 3,3,4-triméthylpentan-2-one:



d. 2-méthylpropan-2-amine:



e. 2-éthylpentanoate de butyle:



I Spectroscopies d'absorption (§3 du cours)

14. Exploiter un spectre UV-visible

a. On relève $\lambda_{m,1} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{m,2} = 340 \text{ nm}$ et $\lambda_{m,3} = 530 \text{ nm}$.

b. Seule $\lambda_{m,3}$ correspond à une radiation dans le visible. Les radiations de couleur verte sont donc principalement absorbées (mais aussi un peu le bleu à cause de l'épalement à 500 nm). On en déduit que l'éosine est rouge/rose en solution aqueuse.

c. On relève $A_{\max} = 1,1$ et donc:

$$\varepsilon_{\max} = \frac{A_{\max}}{\ell c} = \frac{1,1}{1,0 \times 1,0 \times 10^5} = 1,1 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$
$$> 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

L'éosine est donc une espèce fortement absorbante.

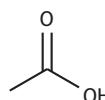
15. Exploiter un spectre infrarouge

a. La large bande de très forte absorption aux alentours de 3350 cm^{-1} correspond à la liaison O-H du groupe hydroxyle. On observe par ailleurs la bande fine de moyenne absorption associée à la même liaison aux alentours de 3600 cm^{-1} .

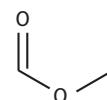
b. On n'observe plus que la bande fine de moyenne absorption au voisinage de 3600 cm^{-1} , la large bande de très forte absorption a « disparu ». Ceci est dû à la présence de liaisons hydrogène présentes en solution, mais pas en phase gazeuse.

16. Utiliser une table de données IR

a. Les deux molécules envisageables sont:



acide éthanoïque



méthanoate de méthyle

b. La bande fine et de forte absorption aux alentours de 1710 cm^{-1} , caractéristique de la liaison C=O, permet déjà d'envisager qu'il s'agit d'un acide carboxylique et non pas d'un ester (pour lequel la liaison C=O absorbe des radiations de nombres d'onde compris entre 1735 cm^{-1} et 1750 cm^{-1}).

La bande très large et intense présente au voisinage de 3050 cm^{-1} correspond à la liaison O-H du groupe carboxyle et permet donc de confirmer sans aucune ambiguïté qu'il s'agit de l'acide éthanoïque.

EXERCICES S'entraîner

17. Exercice résolu dans le manuel

18. Application de l'exercice résolu

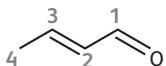
1. On vérifie que les molécules sont isomères en déterminant leur formule brute à partir de leur formule semi-développée, elle-même obtenue à partir du nom des deux molécules.

25. ★ Influence de la conjugaison en IR

> COMPÉTENCES : S'approprier, connaître, analyser.

a. Ces deux molécules possèdent un groupe carbonyle. Elles font par ailleurs partie de la classe fonctionnelle des aldéhydes et à celle des alcènes.

b. Dans le but-2-énal, les deux doubles liaisons C=C et C=O sont conjuguées :



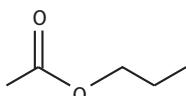
c. D'après les tables : a correspond aux liaisons C–H ; b correspond à la liaison C=O ; c correspond à la liaison C=C.

d. La conjugaison des doubles liaisons déplace les nombres d'onde du minimum des bandes d'absorption vers de plus faibles valeurs. Il s'agit du même effet bathochrome que celui observé en spectrophotométrie UV-visible (cf. exercice 24).

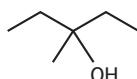
26. S'auto-évaluer

Commençons par donner les formules topologiques des différents « candidats » à partir de leur nom.

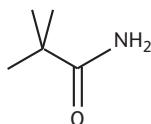
n°1 : éthanoate de propyle



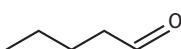
n°2 : 3-méthylpentan-3-ol



n°3 : 2,2-diméthylpropanamide



n°4 : pentanal



On identifie sur le spectre une bande (double) de forte absorption aux alentours de 1650 cm^{-1} . Il s'agit donc a priori de la bande d'absorption d'une liaison C=O, ce qui exclut l'alcool (n°2). Mais d'après les tables, le nombre d'onde ne peut pas correspondre à la liaison C=O d'un aldéhyde (n°4) ou d'un ester (n°1), puisqu'il serait alors compris entre 1720 et 1750 cm^{-1} . Il s'agit donc de l'amide (n°3).

Par ailleurs, le reste du spectre confirme cette attribution. En effet, la bande fine et intense qui est centrée autour de 1620 cm^{-1} correspond à l'absorption d'une liaison N–H (déformation).

Et on repère deux bandes larges et intenses pour 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} qui correspondent à l'absorption des liaisons N–H d'un amide qui possède le groupe caractéristique $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ (cf. exercice 29).

27. ★ In English Please

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, valider.

a. En ordonnée n'est pas portée la transmittance, mais l'absorbance. Par conséquent, les bandes d'absorption sont orientées avec des maxima d'absorption vers le haut, comme en spectroscopie UV-visible, puisque $T = 10^{-A}$.

b. On reconnaît une bande plutôt large et d'intensité moyenne pour les nombres d'onde proches de 2900 cm^{-1} . Il s'agit de la bande caractéristique des liaisons C–H.

Par ailleurs, on reconnaît la bande assez fine et de forte absorption pour des nombres d'onde voisins de 1700 cm^{-1} , correspondant à des liaisons C=O.

La bande à un peu moins de 1600 cm^{-1} pourrait par ailleurs correspondre à des liaisons C=C (aromatiques) et/ou à des N–H (déformation).

c. Ce sont visiblement les liaisons C=O qui sont le plus affectées par le vieillissement du bois. Puisque leur absorption décroît dans le temps, c'est que le nombre de ces liaisons diminue dans le temps.

d. Il suffit a priori de relever la hauteur du maximum d'absorbance pour la bande relative aux liaisons C=O pour déterminer l'âge du bois. On procède ensuite par étalonnage, puisque l'on connaît la hauteur relative du maximum pour des âges de référence.

28. ★★ Couleur et spectres UV-visible

> COMPÉTENCES : S'approprier, connaître, analyser, réaliser, valider.

1. a. Non. D'après la photographie, la solution d'ions triiodure apparaît jaune pâle pour la plus faible concentration, et brun foncé pour la plus forte concentration, en passant par l'orange et le rouge pour les concentrations intermédiaires. La couleur perçue d'une solution d'une même espèce dépend donc considérablement de sa concentration.

b. On relève sur le spectre le maximum d'absorbance $A_{\max} = 1,6$ (valeur un peu trop grande : on aurait dû diluer davantage la solution d'ions triiodure, ou bien prendre une cuve de $0,5\text{ cm}$ d'épaisseur) pour une valeur de longueur d'onde $\lambda_m = 350\text{ nm}$ (environ).

On en déduit par la loi de Beer-Lambert la valeur du coefficient d'absorption molaire au maximum d'absorption :

$$\varepsilon_{\max} = \frac{A_{\max}}{\ell c} = \frac{1,6}{1,0 \times 2,6 \times 10^{-4}}$$

$$\varepsilon_{\max} = 6,2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} > 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Les ions triiodure sont donc fortement absorbants, essentiellement dans l'UV, mais aussi en partie dans le visible (cf. question suivante).

c. Le maximum de l'absorption de la solution a lieu pour des radiations de l'UV, mais on remarque que la bande d'absorption « déborde » dans le domaine du visible. Ainsi, le bleu-violet est également absorbé. La couleur complémentaire étant le jaune et le jaune-vert, il s'agit bien de la couleur perçue pour la solution.

d. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est directement proportionnelle, pour chaque longueur d'onde, à la concentration en ions triiodure en solution. Si cette dernière augmente, l'absorbance augmente, et la bande du spectre subit une homothétie vers les plus grandes valeurs d'absorbance.

e. Il n'y a alors pas que les radiations violettes qui sont absorbées, mais aussi le bleu, puis le vert. Ainsi, la couleur perçue évolue également, passant progressivement du jaune à l'orange, puis au rouge. Le brun foncé correspond quant à lui à l'absorption de quasiment toutes les radiations du visible.

2. a. On relève un maximum de l'absorbance $A_{\max} = 1,3$ pour une longueur d'onde $\lambda_m = 430$ nm. On en déduit, par la loi de Beer-Lambert :

$$\varepsilon_{\max} = \frac{A_{\max}}{\ell c} = \frac{1,3}{1,0 \times 0,25} = 5,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

b. $\lambda_m = 430$ nm correspond à des radiations de couleur bleu. La couleur complémentaire est donc le jaune.

c. Pour le nitrate de nickel en solution aqueuse :

$$\varepsilon_{\max} = 5,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} < 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Le nitrate de nickel est donc faiblement absorbant dans le visible.

d. On constate clairement que la couleur du nitrate de nickel n'est pas jaune, mais verte ! On n'a pas pris en compte l'existence de l'autre bande du spectre, aux alentours de 700 nm. Elle est certes moins intense, mais elle traduit l'absorption d'une bonne partie des longueurs d'onde correspondant aux radiations de couleur rouge. La couleur perçue de la solution correspond en fait à celle des radiations visibles les moins absorbées (et donc transmises), correspondant au minimum d'absorption, aux alentours de $\lambda = 550$ nm. La solution paraît effectivement verte.

29. ★★ Identification de la classe d'une amine

> COMPÉTENCES : S'approprier, connaître, analyser.

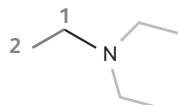
1. a.



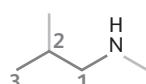
b. Tout comme les alcools, il existe des amines primaires (une seule chaîne carbonée liée à l'atome d'azote), secondaires (deux chaînes carbonées liées à l'atome d'azote) et tertiaires (trois chaînes carbonées liées à l'atome d'azote). A est donc une amine tertiaire, B une amine secondaire, et C une amine primaire.

c. C est la 3-méthylbutan-1-amine.

d. A est la N,N-diéthyléthanamine :



B est la N-méthyl-2-méthylpropan-1-amine :



2. a. Dans le spectre ①, on ne discerne aucune bande d'absorption au delà de $3\,000 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le spectre ②, on discerne une bande double entre $3\,300$ et $3\,400 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le spectre ③, on discerne une simple bande large et intense, centrée autour de $3\,300 \text{ cm}^{-1}$.

b. Pour les spectres ② et ③, les bandes observées correspondent aux liaisons N-H en phase condensée.

c. La seule amine qui ne possède pas de liaison N-H est l'amine tertiaire A, dont le spectre est le spectre ①.

d. D'après le document 2, pour une amine primaire, contenant le groupe amino $-\text{NH}_2$, il existe deux modes de vibration, donc deux énergies différentes et deux nombres d'onde différents pour l'absorption. On n'a alors pas une seule, mais deux bandes d'absorption très proches dans le spectre IR correspondant.

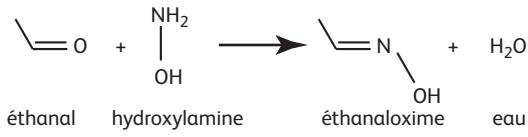
e. Le spectre ② contient une double bande au voisinage de $3\,300 \text{ cm}^{-1}$: il s'agit du spectre de l'amine primaire C. Le spectre de l'amine secondaire B est donc par élimination le spectre ③.

30. ★★ Réarrangement de Beckmann

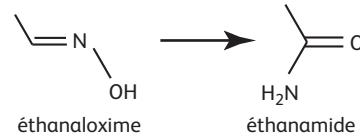
> COMPÉTENCES : S'approprier, connaître, analyser.

a. L'éthanal a pour formule brute $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, l'hydroxylamine NH_3O , et l'éthanoloxime $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$. On s'aperçoit donc que pour que la conservation de la matière soit respectée, la production d'une molécule d'éthanolamine s'accompagne de celle d'une molécule d'eau H_2O .

b. Equation-bilan (formules topologiques) :



c. Transformation de l'éthanoloxime en éthanamide :



Les deux molécules ont la même formule brute : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$. Elles possèdent les mêmes atomes, mais ils sont disposés différemment. Il s'agit de deux isomères (de fonction).

d. Le spectre IR de l'éthanal fera intervenir la bande caractéristique, fine et intense associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$, légèrement au-dessus de 1700 cm^{-1} et ne présentera aucune autre bande d'absorption aux nombres d'onde supérieurs (si ce n'est une harmonique de cette bande principale vers 3400 cm^{-1}).

Le spectre IR de l'éthanoloxime sera le seul à ne pas faire apparaître de bande caractéristique associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$ (bande fine et intense aux environs de 1700 cm^{-1}). On y distinguera en revanche la bande caractéristique de la liaison O-H (bande fine à un peu plus de $3\,600 \text{ cm}^{-1}$ en phase gazeuse, ou large et intense aux alentours de $3\,300 \text{ cm}^{-1}$).

Enfin, le spectre de l'éthanamide fera apparaître, en plus de la bande caractéristique de la liaison C=O (bande fine et intense aux environs de 1700 cm^{-1}) une bande caractéristique de la liaison N-H (vers 3500 cm^{-1} en phase gazeuse).

Remarque: Puisque l'éthanamide contient le groupe caractéristique $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$, on observera une double bande d'absorption, associée aux deux modes de vibration possible pour les liaisons N-H, (cf. exercice 29 précédent).

Il est donc facile de caractériser chacune des molécules par spectroscopie IR.

EXERCICES Objectif BAC

Les fiches-guides permettant d'évaluer ces exercices par compétences sont disponibles sur le site: sirius.nathan.fr/sirius2017

31. ANALYSE ET SYNTHÈSE DE DOCUMENTS

L'effet de serre

> COMPÉTENCES: S'approprier, analyser, réaliser, valider, communiquer, connaître.

1. Le doc. 1 mentionne une température moyenne actuelle à la surface de la Terre de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (grâce à l'effet de serre), température confirmée par le document 2, qui mentionne une température de surface terrestre de $288\text{ K} = (273 + 15)\text{ K}$. Ces valeurs sont donc parfaitement cohérentes.

En ce qui concerne les longueurs d'onde, le document 2 prévoit une plage du visible comprise entre les valeurs λ_{\min} et λ_{\max} telles que:

$\log(\lambda_{\min} \text{ en cm}) = -4,45$ et $\log(\lambda_{\max} \text{ en cm}) = -4,10$,
soit $\lambda_{\min} = 10^{-4,45} \text{ cm} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ cm} = 3,5 \times 10^{-7} \text{ m}$
et $\lambda_{\max} = 10^{-4,10} \text{ cm} = 7,9 \times 10^{-5} \text{ cm} = 7,9 \times 10^{-7} \text{ m}$, ce qui est cohérent avec les valeurs proposées par le document 3: $0,40\text{ }\mu\text{m} < \lambda_{\text{visible}} < 0,75\text{ }\mu\text{m}$.

Remarque: on peut également vérifier la pertinence de la loi de Wien, aux incertitudes de mesure près:

– Pour le Soleil, la longueur d'onde relative au maximum d'émission est telle que :

$\log(\lambda_m \text{ en cm}) = -4,3$ soit $\lambda_m = 10^{-4,3} \text{ cm}$,
d'où $\lambda_m \times T_{\text{soleil}} = 10^{-6,3} \times 6000 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$.

– Pour la Terre, la longueur d'onde relative au maximum d'émission est telle que $\log(\lambda'_m \text{ en cm}) = -2,9$

soit $\lambda'_m = 10^{-2,9} \text{ cm}$,
d'où $\lambda'_m \times T_{\text{terre}} = 10^{-4,9} \times 288 = 3,6 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$.

2. Pertinence de l'analogie entre l'atmosphère et la vitre d'une serre:

	Vitre d'une serre	Atmosphère
Points communs	Transparence au rayonnement solaire dans le domaine du visible au moins.	
	Absorption de la plupart des rayonnements IR et UV (lointain)	

	Nature solide: pas de mouvement de convection possible.	Nature fluide: présence de mouvements de convection: courants chauds ascendants, vent.
Délimitation nette.		Limites « floues »: quand passe-t-on de l'atmosphère terrestre au vide sidéral ?
Differences	Milieu uniforme: composition (et température) identique en tout point.	Milieu non uniforme: composition variable, avec des nuages par endroit (contenant de la vapeur d'eau et/ou de la glace), de l'ozone essentiellement présent dans la stratosphère, et une atmosphère se raréfiant en altitude. Température fluctuante, aussi bien selon l'altitude que la position sur Terre.

3. On constate en comparant les différents spectres d'absorption que c'est la vapeur d'eau qui présente le plus large spectre d'absorption dans le domaine de l'infrarouge. Elle a toujours été l'origine principale de l'effet de serre, initialement nécessaire à la présence de la vie sur Terre, comme le rappelle le dernier paragraphe du document 1.

Malheureusement, on constate que cette absorption est complétée par celle des quatre autres gaz dont les spectres sont fournis, et qui sont présents dans l'atmosphère. La présence de ces gaz a certes une origine qui peut être naturelle (ozone stratosphérique, bien utile pour bloquer une grande partie des UV lointains émis par le Soleil, méthane produit par la dégradation de la matière organique, dioxyde de carbone rejeté par la respiration des êtres vivants et le volcanisme, etc.), mais il est prouvé que l'origine anthropique de ces gaz (élevage et combustions, notamment) est bien plus importante (plus de 100 fois plus importante en ce qui concerne les rejets en dioxyde de carbone, par exemple).

En augmentant la teneur de ces gaz dans l'atmosphère, l'effet de serre ne peut a priori que s'amplifier, et être à l'origine d'une élévation de la température terrestre moyenne. Ironie du sort, cette élévation de température a pour conséquence d'augmenter la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère, qui est le gaz à effet de serre le plus « efficace ».

Cela dit, les mécanismes de régulation étant nombreux et complexes, il est très difficile de prévoir avec certitude l'évolution de la situation.