

CORRECTION EXERCICES C4

Exercice 3 page 96 QUI SUIS-JE

- 4-methylpentan-2-ol.
- 3-methylbut-1-ene.
- 2,4,5-trimethylheptane.

Exercice 4 page 96 MODELES MOLECULAIRES

Groupes carboxyle a → Acide éthanóïque

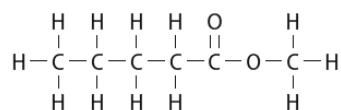
Ester b → éthanoate d'éthyle

Amide c → butanamide

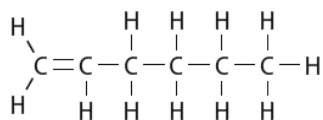
Amine d → éthanamine

Exercice 5 page 96 CASES VIDES

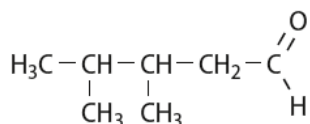
Méthanal



Propanamide



3-méthylbutan-2-one



acide butanoïque

Exercice 11 page 97 SPECTRE ET COULEUR

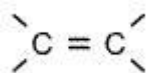
- La longueur d'onde (en nm) figure en abscisse et l'absorbance (sans unité) en ordonnée.
- Le maximum d'absorption se situe vers 620 nm.
- Cela se trouve dans le domaine du rouge.
- La solution, qui absorbe dans le rouge, apparaît cyan.

Exercice 20 page 99 EAU DE DAKIN

- Le principe actif d'un médicament est la molécule qui présente un intérêt thérapeutique avéré.
- Il faut se placer au maximum d'absorption, donc à la longueur d'onde $\lambda = 530 \text{ nm}$.
- L'absorbance étant plus forte (2,5 supérieur à 0,14), la concentration de la solution de permanganate est plus importante que celle de l'eau de Dakin.
- L'eau de Dakin, qui absorbe autour de 530 nm, c'est à dire dans le vert, est magenta.

Exercice 28 page 101 EFFET BATHOCHROME ET HYPERCHROME

- Un chromophore est un groupe d'atomes responsable d'une absorption caractéristique.
- Les deux molécules contiennent le chromophore



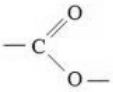
3. Le spectre b est celui de la molécule de naphtacène, car par rapport au spectre de l'anthracène, on peut observer une augmentation de λ_{max} (le spectre se déplace vers le rouge, effet bathochrome) et une augmentation de l'intensité des bandes (effet hyperchrome).

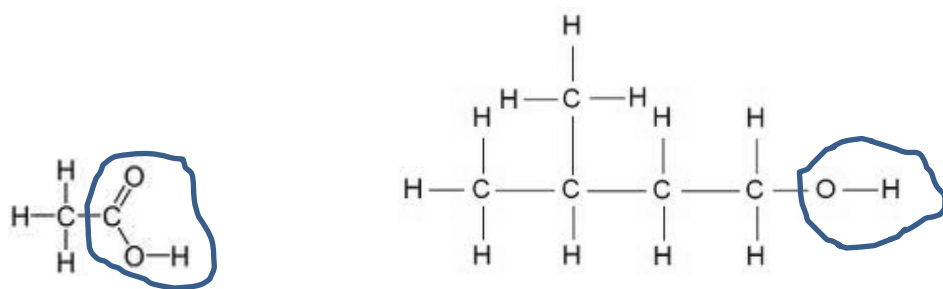
En effet, si plusieurs chromophores sont juxtaposés dans une même molécule, l'ensemble forme un système conjugué de chromophores. Plus le nombre d'atomes sur lequel le système conjugué s'étend est grand, plus le spectre d'absorption est déplacé « vers le rouge » (effet bathochrome).

Exercice17 page98 LE BON SPECTRE

- Molécule a : vers $2\ 200\ \text{cm}^{-1}$ pour la liaison $\text{C} \equiv \text{N}$;
Molécule b : vers $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ pour la liaison $\text{O}-\text{H}$.
- Molécule a : spectre 1 ; molécule b : spectre 2.

Exercice25 page100 AROME DE BANANE

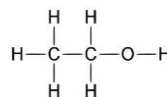
- Cette molécule possède le  groupe caractéristique de la famille des esters.
- On trouve sur le spectre les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons $\text{C}=\text{O}$ à $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ et $\text{C}-\text{O}$ à $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$.
- a. Acide éthanoïque et 3-méthylbutan-1-ol.
b. et c.



- Ils appartiennent à la famille des acides carboxyliques et à celle des alcools.

Exercice26 page100 AUTOUR DU VIN

- On appelle $1/\lambda$ le nombre d'onde.
- La figure 1 donne l'absorbance en ordonnée, alors que la figure 2 donne la transmittance.
- La technique utilisée est la spectroscopie IR car les longueurs d'onde utilisées sont de l'ordre de :
 $\lambda = 10\ 000/3\ 000 = 3\ \mu\text{m}$.
- a. Le maximum d'absorption de CO_2 se situe vers $2\ 350\ \text{cm}^{-1}$.
b. Cela correspond sur la courbe à une absorbance de 0,055.
- a. D'après le tableau, la concentration massique en CO_2 dans l'échantillon est de $590\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
b. Ce vin est donc conforme à la législation, qui autorise des teneurs en CO_2 de 200 à $700\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- et 7. L'éthanol a pour formule développée :



Il comporte un groupe d'atomes caractéristique hydroxyle.

- Le spectre de gauche sur la figure 2 présente une bande étroite à $3\ 670\ \text{cm}^{-1}$, correspondant au groupe hydroxyle « libre » donc non associé dans l'éthanol en phase vapeur. Le spectre de droite présente une bande large à $3\ 324\ \text{cm}^{-1}$, correspondant au groupe hydroxyle associé par liaison hydrogène dans l'éthanol en solution.

Exercice3 page114 ELECTRONEGATIVITE ET DEPLACEMENT CHIMIQUE

1. a. Si l'électronégativité de l'atome voisin du proton augmente, il attire davantage les électrons vers lui et la densité électronique autour du proton diminue.

1.b. Dans ce cas, le déplacement chimique du proton augmente (voir tableau des δ sur la 2ème page de couverture).

2. a. Tous les hétéroatomes de ces molécules sont des halogènes. Quand on monte sur une même colonne dans la classification périodique, l'électronégativité χ (« khi ») augmente. Donc les éléments du plus au moins électronégatifs sont : $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Br}) > \chi(\text{I})$

2.b. D'après 1. b : $\delta(\text{CH}_3\text{F}) = 4,25 \text{ ppm}$, $\delta(\text{CH}_3\text{Cl}) = 3,00 \text{ ppm}$, $\delta(\text{CH}_3\text{Br}) = 2,70 \text{ ppm}$, $\delta(\text{CH}_3\text{I}) = 2,15 \text{ ppm}$.

Exercice8 page115 METHANAMINE

1. Les trois protons portés par l'atome de carbone sont équivalents (ils ont le même environnement chimique). Les deux protons portés par l'atome d'azote sont équivalents, et non équivalents aux premiers.

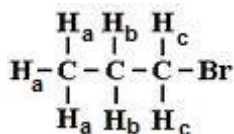
2. Cette molécule possède deux groupes de protons équivalents, elle a donc deux signaux sur son spectre RMN.

3. Le groupe des trois protons portés par l'atome de carbone ne possède pas de protons voisins portés par un carbone adjacent donc il génère un singulet. Le deuxième groupe de protons est porté par un atome d'azote (très électronégatif) donc il ne peut pas être influencé par les protons du carbone adjacent ; il génère donc un singulet.

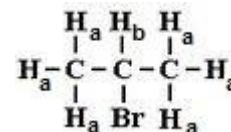
Exercice10 page115 UN BROMOPROPANE **Attention : erreur dans l'énoncé**

1. Le spectre présente trois multiplets, la molécule a donc trois groupes de protons équivalents.

2. Sa formule développée est donc :



L'autre option n'est pas possible car elle correspondrait à seulement deux multiplets :



3. Les deux protons H_c ont deux protons voisins donc, d'après la règle de multiplicité des signaux, ils sont représentés par un triplet.

Les deux protons H_b ont 5 protons voisins, ils sont donc représentés par un sextuplet **(et non pas quintuplet => erreur dans l'énoncé)**.

Les trois protons H_a ont deux protons voisins, ils sont donc représentés par un triplet.

Exercice18 page117 RELIER UN SPECTRE A UNE MOLECULE

1. Le spectre contient 4 signaux donc révèle 4 groupes de protons équivalents.

2. La molécule **a** comporte 2 groupes de protons équivalents :

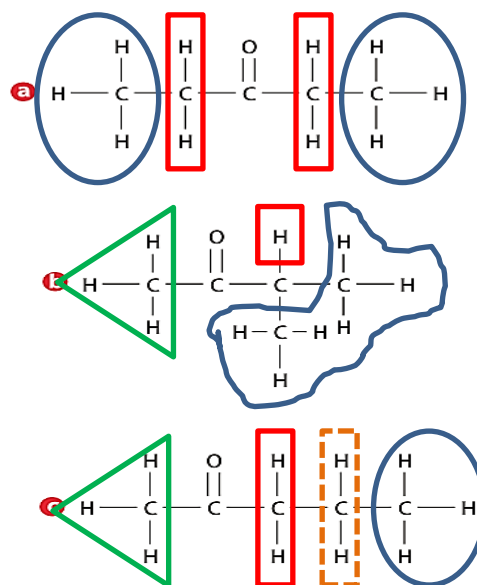
- un de 6 protons (cercle bleu)
- un de 4 protons (carré rouge)

La molécule **b** comporte 3 groupes de protons équivalents :

- un de 3 protons (triangle vert)
- un de 1 proton (carré rouge)
- un de 6 protons (cercle bleu)

La molécule **c** comporte 4 groupes de protons équivalents :

- un de 3 protons (triangle vert)
- un de 2 protons (carré rouge)
- un de deux protons (carré pointillé)
- un de 3 protons (cercle bleu)



3. D'après Q1, la molécule doit contenir 4 groupes de protons équivalents donc c'est la molécule c .

4.

Le singulet correspond au groupe de 3 protons portés par l'atome C n°1 car il n'a aucun proton voisin.

Le sextuplet correspond au groupe de 2 protons portés par l'atome C n°4 car il a 5 protons voisins.

Le triplet dont le δ est le plus grand correspond au groupe de 2 protons porté par l'atome C n°3 car il a 2 protons voisins et qu'il est adjacent à C=O.

Le triplet dont le δ est le plus petit correspond au groupe de 3 protons porté par l'atome C n°5 qui a 2 protons voisins et qu'il est loin de C=O.

(vérification supplémentaire pour départager les triplets : la courbe d'intégration indique un nombre de protons plus grand pour le signal dont le δ est le plus petit)

Exercice19 page117 IDENTIFIER UNE FORMULE DEVELOPPEE

1. Les seules fonctions oxygènes qui génèrent un déplacement chimique inférieur à 3 sont les fonctions alcool et cétone. Cette molécule n'étant pas un alcool, c'est donc une fonction cétone que contient la molécule.

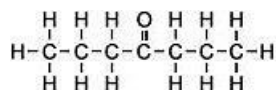
2. a. et b. La molécule possède 3 groupes de protons équivalents dans les proportions 2/2/3 avec un total de 14 protons, soit 6 protons dans un groupe et 4 protons dans chacun des deux autres.

c. Pour $\delta = 0,9$ ppm : groupe de 6 protons voisins de 2 protons (triplet)

Pour $\delta = 1,6$ ppm : groupe de 4 protons voisins de 5 protons (sextuplet)

Pour $\delta = 2,4$ ppm : groupe de 4 protons voisins de 2 protons (triplet)

3. Cette molécule a pour formule :



Exercice21 page117 UNE MOLECULE OXYGENEE

1. La molécule contient une fonction cétone. Un proton lié à un carbone voisin d'une fonction cétone a un déplacement chimique de 2 à 2,7 ppm. Donc les trois protons équivalents liés au carbone voisin de la fonction cétone sont représentés par le pic le plus haut. Le proton restant est donc représenté par le singulet de déplacement chimique plus élevé.

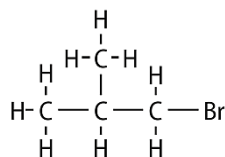
2. La courbe d'intégration présente, en partant de la gauche, un palier de hauteur 1 au niveau du premier singulet (car un seul proton est présent dans le groupe), et un palier de hauteur 3 au niveau du deuxième singulet (de déplacement chimique plus faible), car ce groupe contient trois protons.

Exercice23 page118 UNE MOLECULE OXYGENEE

1.a. Les deux premiers multiplets ont un déplacement chimique inférieur à 4 ppm, le multiplet généré par les protons voisins de l'atome de brome est donc le doublet qui se trouve à 3,4 ppm, qui est bien compris entre 2,5 et 4 ppm.

1.b. Il s'agit d'un doublet, ils ont donc un proton voisin.

1.c. La molécule a donc pour formule développée :



2.a. Le groupe de 9 pics provient du proton voisin des deux considérés précédemment qui a 8 protons voisins. Ce proton est proche (sans être voisin) de l'atome de brome ; son δ est donc plus grand que celui des 6 derniers protons. Ces 6 protons ont 1 proton voisin et génèrent donc un doublet à faible déplacement chimique.

2.b. La molécule possède 3 groupes de protons équivalents, la courbe d'intégration aura donc 3 paliers : un palier de hauteur 2 à 3,2 ppm, un autre de hauteur 1 à 1,9 ppm et un dernier de hauteur 6 à 0,9 ppm.

Exercice10 page125 QUEL EST-CE COMPOSE ?

1. Le singulet à 0 ppm correspond à la référence, le TMS.

2. La bande à 1740 cm^{-1} est caractéristique des esters.

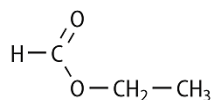
3. Le spectre présente :

– un singulet à 8 ppm correspondant au proton d'un ester H-COO-R

– un quadruplet à 4,1 ppm correspondant à un groupe –CH₂ lié à O

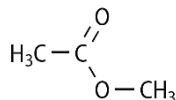
– un triplet à 1,2 ppm correspondant à un groupe –CH₃

=> la molécule a donc pour formule semi-développée :



4. Il s'agit du méthanoate d'éthyle.

5. L'éthanoate de méthyle a pour formule :



Son spectre RMN présente deux singulets de même hauteur entre 2-2,7 ppm et 3-4,1 ppm.