

Approfondissement

Structure des espèces organiques

Isooctane, dénombrement d'isomères, formules générales, modèle du ressort, suivi quantitatif par infrarouge

6 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 3 h · calculatrice autorisée

Exercice 1 L'isooctane et l'indice d'octane

●●●

L'indice d'octane d'un carburant mesure sa résistance à l'auto-inflammation dans un moteur à essence. Son échelle est définie par deux alcanes : l'heptane, d'indice 0, et le 2,2,4-triméthylpentane, appelé « isooctane », d'indice 100. L'octane, à chaîne linéaire, a un indice négatif (environ -20).

- 1.1 Écrire les formules semi-développées et les formules brutes de l'heptane, de l'octane et de l'isooctane. Lesquels sont isomères ?
- 1.2 Justifier le nom de l'isooctane : pourquoi la chaîne principale ne compte-t-elle que 5 atomes de carbone ? Pourquoi ne l'appelle-t-on ni « 2,4,4-triméthylpentane », ni « 2,2-diméthyl-4-méthylpentane » ?
- 1.3 Quelle propriété de la chaîne carbonée semble favoriser un indice d'octane élevé ?
- 1.4 Rechercher tous les isomères de formule brute C_8H_{18} dont la chaîne principale compte exactement 5 atomes de carbone, et les nommer. On pourra classer les ramifications possibles : une ramification éthyle et une méthyle, ou trois ramifications méthyle.

Exercice 2 Dénombrer les isomères de façon méthodique

●●●

- 2.1 Représenter les trois squelettes carbonés saturés non cycliques possibles à 5 atomes de carbone, et les nommer comme des alcanes.
- 2.2 Sur chaque squelette, repérer les positions non équivalentes où l'on peut placer un groupe hydroxyle. En déduire qu'il existe 8 alcools de formule brute $C_5H_{12}O$; les représenter et les nommer.
- 2.3 Par la même méthode, dénombrer et nommer les aldéhydes puis les cétones de formule brute $C_5H_{10}O$. Pourquoi, pour un aldéhyde, le nombre de positions possibles sur un squelette est-il plus faible que pour un alcool ?
- 2.4 Combien existe-t-il d'acides carboxyliques de formule brute $C_5H_{10}O_2$? Les nommer.

Exercice 3 Formules brutes générales et analyse élémentaire

●●●

- 3.1 On considère un alcane de chaîne carbonée saturée non cyclique, linéaire ou ramifiée, comportant n atomes de carbone. Justifier que la chaîne compte $n - 1$ liaisons C - C. En comptant les liaisons formées par l'ensemble des atomes de carbone, montrer que la molécule contient $2n + 2$ atomes d'hydrogène.
- 3.2 En déduire la formule brute générale des alcools (un seul groupe hydroxyle), des aldéhydes et cétones, puis des acides carboxyliques à n atomes de carbone et à chaîne carbonée saturée non cyclique. Une cétone et un alcool peuvent-ils être isomères ? Et une cétone et un aldéhyde ?
- 3.3 L'analyse d'une espèce organique donne les pourcentages en masse suivants : C : 64,9 % ; H : 13,5 % ; O : 21,6 %. Sa masse molaire vaut $74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer sa formule brute ($M(H) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(C) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(O) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- 3.4 Son spectre infrarouge présente une bande forte et large vers $3\,350 \text{ cm}^{-1}$ et aucune bande entre $1\,650$ et $1\,750 \text{ cm}^{-1}$. Sa chaîne carbonée est ramifiée et son groupe caractéristique est porté par un atome de carbone lié à trois autres atomes de carbone. Identifier l'espèce.

Exercice 4 Le modèle du ressort (hors programme — pour aller plus loin)



On modélise une liaison entre deux atomes A et B par deux masses m_A et m_B reliées par un ressort de raideur k (figure 1). La liaison absorbe le rayonnement infrarouge dont le nombre d'onde vaut

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B},$$

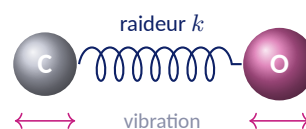


Figure 1 — Modèle du ressort pour la liaison C = O

où $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; σ est alors en m^{-1} . Données : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0; D (deutérium) : 2,0; C : 12,0; O : 16,0.

- 4.1 Calculer la masse d'un atome de carbone et celle d'un atome d'oxygène, puis μ pour la liaison C = O.
- 4.2 La raideur de la liaison C=O vaut $k = 1,2 \times 10^3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Montrer que $\sigma \approx 1,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ et comparer à la table du chapitre (C=O : 1 650 à 1 750 cm^{-1}).
- 4.3 La liaison simple C–O, moins rigide, a une raideur $k = 5,0 \times 10^2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Calculer son nombre d'onde. Pourquoi la liaison double absorbe-t-elle à un nombre d'onde plus élevé ?
- 4.4 Pour la liaison O–H libre, $k = 7,4 \times 10^2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Calculer σ et comparer à la table (3 580 à 3 670 cm^{-1}). Pourquoi σ est-il si élevé, alors que k est plus faible que pour C=O ?
- 4.5 Dans un alcool liquide, la bande O–H liée est centrée vers 3 350 cm^{-1} . Quelle valeur de k le modèle attribue-t-il à la liaison O–H liée ? Interpréter à l'aide des ponts hydrogène.
- 4.6 On remplace l'atome H du groupe hydroxyle par un atome de deutérium D (même raideur que O–H libre). Prévoir le nombre d'onde de la bande O–D.

Exercice 5 Des noms mal construits



Chacun des noms suivants correspond à une molécule qui existe, mais ne respecte pas les règles de nomenclature. Pour chacun, écrire la formule semi-développée de la molécule décrite, identifier la règle non respectée, puis donner le nom correct.

- | | | |
|-----------------------|----------------|----------------------------|
| a) 2-éthylpropane | b) butan-3-one | c) 2-méthylbutan-3-ol |
| d) 2,2-diéthylpropane | e) pentan-4-ol | f) acide 3-éthylbutanoïque |

Exercice 6 Suivi quantitatif par infrarouge (hors programme — pour aller plus loin)



On oxyde du butan-2-ol $\text{CH}_3\text{--CH(OH)--CH}_2\text{--CH}_3$ en butan-2-one, dans un solvant qui n'absorbe pas vers 1 715 cm^{-1} . Des prélèvements permettent de mesurer, au cours du temps, la transmittance T du mélange au minimum de la bande située à 1 715 cm^{-1} ; la cuve et la longueur d'onde sont toujours les mêmes.

t (min)	0	4	8	12	20	30	45	60	90
T (%)	100	55	36	26	18	14	13	12	12

- 6.1 À quelle liaison de quelle espèce la bande étudiée est-elle due ? Pourquoi sa transmittance diminue-t-elle au cours du temps ?
- 6.2 L'absorbance correspondante est $A = \log\left(\frac{100}{T}\right)$, avec T en %; comme en spectrophotométrie UV-visible, elle est proportionnelle à la concentration de l'espèce qui absorbe (loi de Beer-Lambert). Calculer A pour chaque date. Pourquoi peut-on considérer que la transformation est terminée à $t = 90 \text{ min}$?
- 6.3 En déduire, à chaque date, la fraction x du butan-2-ol initial qui a été oxydée (on admettra que la transformation est totale). Estimer la date à laquelle la moitié du butan-2-ol a été consommée.
- 6.4 Pourquoi la bande O–H de l'alcool se prêterait-elle mal à ce type de suivi, sachant que l'oxydation produit aussi de l'eau ?