

22 1. a. La forme acide absorbe dans le bleu-violet ($\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$), la solution est donc jaune-orangé (voir cercle chromatique p. 179). De même, en utilisant le cercle chromatique, la forme basique absorbant dans le rouge-orangé ($\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$), la solution est cyan.

b. Les radiations absorbées par un mélange de colorants correspondent aux radiations

26 1. La tartrazine présente une unique bande d'absorption dans le visible, avec un maximum d'absorbance vers $\lambda = 430 \text{ nm}$. D'après le doc. 19 p. 179, elle apparaît donc jaune.

Le bleu patenté V présente une unique bande d'absorption notable dans le visible, avec un maximum d'absorbance à 640 nm . D'après le doc. 19 p. 179, il apparaît bleu (cyan).

2. Le sirop de menthe absorbe autour du rouge et du bleu, et laisse essentiellement passer les radiations autour du vert : il apparaît donc de couleur verte.

3. À la longueur d'onde $\lambda = 640 \text{ nm}$, la tartrazine n'absorbe pas, alors que le colorant bleu absorbe. L'absorbance mesurée sera donc proportionnelle à la concentration du colorant bleu, ce qui permettra de le doser. En

12 1. D'après la table, la bande C=O des cétones se situe vers $1700\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$. Elle est présente sur le spectre d'huile de moteur usagée.

2. La bande d'absorption de la liaison O-H est très intense et large, elle se situe au-delà de 3100 cm^{-1} .

3. Cette bande n'est pas présente sur les spectres présentés. L'oxydation poussée de l'huile n'a pas encore eu lieu : elle ne contient pas d'acide carboxylique.

absorbées par chacun des colorants. Une telle solution absorbe donc autour du bleu et autour du rouge : elle transmet la lumière autour du vert, et elle apparaît verte.

2. a. On peut proposer 430 nm , qui correspond au maximum local d'absorbance de la forme HInd.

b. De même on propose 620 nm , qui correspond au maximum local d'absorbance de la forme Ind⁻.

outre, cette longueur d'onde correspond au maximum d'absorption du colorant bleu, ce qui abaisse l'incertitude relative du dosage.

À la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$, l'absorbance de la tartrazine est élevée et le bleu patenté V n'absorbe pas. L'absorbance mesurée sera donc proportionnelle à la concentration de la tartrazine, ce qui permettra de la doser.

4. Par lecture graphique sur le doc. 3 : l'absorbance du sirop dilué est $A_{450} = 0,80$ pour $\lambda = 450 \text{ nm}$, et $A_{640} = 1,05$ pour $\lambda = 640 \text{ nm}$. À partir des courbes d'étalonnage du doc. 2, on en déduit :

– la concentration de tartrazine :

$$C_T^i = 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (pour } A_{450} = 0,80 \text{)} ;$$

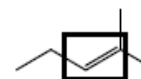
– la concentration de bleu patenté V :

$$C_B^i = 6,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (pour } A_{640} = 1,05 \text{)}.$$

5. En tenant compte du facteur de dilution de 10 :

$$C_T = (220 \pm 7) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } C_B = (65 \pm 2) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

13 1. et 2. Formule topologique du 2-méthylpent-2-ène :



3. On repère une bande d'absorption entre 3000 et 3100 cm^{-1} des liaisons C-H des alcènes, et une bande vers 1650 cm^{-1} des liaisons C=C des alcènes.

4. La bande large vers 3300 cm^{-1} est caractéristique des liaisons O-H.

5. La synthèse est partiellement réussie, il y a présence d'alcène. La présence de liaison O-H indique soit que l'alcool n'a pas été complètement déshydraté, soit qu'il y a présence d'eau.

19 1. Le phénol possède un groupe hydroxyle. L'acide benzoïque possède un groupe carboxyle.

2. La bande d'absorption de la liaison O–H se situe entre $2\,500\text{ cm}^{-1}$ et $3\,200\text{ cm}^{-1}$ (OH acide carboxylique). La bande d'absorption de la liaison C=O se situe entre $1\,650\text{ cm}^{-1}$ et $1\,750\text{ cm}^{-1}$. Elles sont présentes sur le spectre.

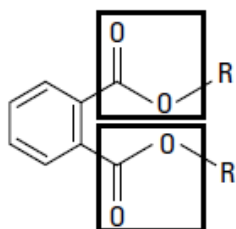
3. La liaison C=O étant mise en évidence par le spectre, il s'agit de l'acide benzoïque. La classe 1 est donc responsable.

30 1. D'après le doc. 2, l'alcool caprylique est l'octan-1-ol, et l'aldéhyde correspondant est l'octanal.

2. Le spectre infrarouge de l'alcool présente une bande large et intense de $3\,200$ à $3\,600\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la liaison O–H.

3. a. D'après les données, le spectre IR d'un aldéhyde présente deux bandes d'absorption remarquables :

31 1. Les phtalates sont caractérisés par les deux groupes ester.



2. a. La bande d'absorption fine et intense à $1\,740\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de la liaison C=O.

b. Le DINP comporte une chaîne hydrogénocarbonée (notée R), ce qui implique la présence de bandes d'absorption caractéristiques des liaisons C–H vers $2\,900$ – $3\,000\text{ cm}^{-1}$. Les bandes se situant vers $1\,550$ – $1\,600\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques de la liaison C=C du cycle aromatique.

→

24 1. Le menthol contient un groupe hydroxyle : il appartient à la famille des alcools.

2. Le spectre de la cigarette 1 montre une bande d'absorption supplémentaire à $3\,300\text{ cm}^{-1}$.

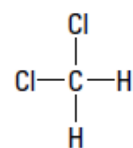
3. La bande supplémentaire du spectre de la cigarette 1 correspond à l'absorption de la liaison O–H. Il s'agit donc de la cigarette au menthol.

– une bande au voisinage de $1\,700$ à $1\,740\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison C=O ;
– une bande dans la zone $2\,700$ – $2\,900\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison C–H d'un aldéhyde.

b. Le spectre IR du produit obtenu montre les bandes caractéristiques d'un aldéhyde (doc. 4). La bande associée à la liaison O–H, présente sur le spectre du réactif (doc. 3) n'y est pas visible. *A priori* la synthèse du produit souhaité a donc bien fonctionné, et tout l'alcool caprylique a été consommé.

3. a. La longueur d'onde choisie (ou nombre d'onde choisi) doit correspondre à une plage d'absorption caractéristique de l'espèce qu'on souhaite étudier ; il est courant de choisir un maximum local. En outre, les autres espèces en présence ne doivent pas absorber pour cette longueur d'onde. Ici le choix s'est porté sur les liaisons C=C aromatique, dont l'absorption se situe vers $1\,550\text{ cm}^{-1}$ (doc. 3). Ces liaisons sont caractéristiques du phtalate étudié.

b. Le spectre du dichlorométhane ne présente pas les bandes d'absorption des liaisons C=C aromatique, ce qui est cohérent avec sa formule :



Il présente, par contre, les bandes caractéristiques des liaisons C–H aux alentours de 2990 cm^{-1} . On ne choisit donc pas ce nombre d'onde pour la mesure : l'absorbance mesurée ne correspondrait pas uniquement aux bandes d'absorption C–H du phtalate.

4. a. On utilise l'équation obtenue par modélisation de la courbe d'étalonnage :

$A = 0,1062 c_m$, avec A l'absorbance et c_m la concentration du DINP dans le solvant en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour une absorbance de 0,223, on calcule alors la concentration massique correspondante : $0,223/0,1062 = 2,1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

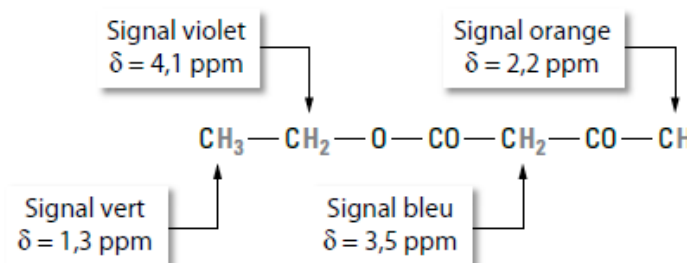
b. Dans 100 mL de solution se trouvent 0,21 mg de DINP. La masse de l'emballage dissous étant de 100 mg, le DINP représente donc 0,21 % en masse de l'emballage.

5. Le document 2 indique que la teneur en phtalate ne doit pas dépasser 0,1 % en masse. L'emballage ne peut donc pas être mis sur le marché.

27

Signal	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Intégration
Vert	1,3	Triplet	3H
Orange	2,2	Singulet	3H
Bleu	3,5	Singulet	2H
Violet	4,1	Quadruplet	2H

À partir du tableau, on attribue donc chaque signal au groupe de protons équivalents correspondants :



30 1. La molécule possède un groupe ester. Elle appartient à la famille des esters.

2. Le chromatogramme montre trois taches après élution pour le dépôt correspondant au milieu réactionnel. Une de ces taches montre que l'espèce A a bien été formée. En revanche, il reste de l'acide carboxylique (réactif), ainsi que d'autres impuretés. L'étudiant a raison d'isoler et de purifier le produit.

3. Le spectre IR du produit purifié montre :

- une bande moyenne vers 2900 cm^{-1} , caractéristique des vibrations des liaisons C–H (il ne peut s'agir de la bande associée à la vibration de la liaison O–H d'un acide carboxylique, qui serait beaucoup plus large) ;
- une bande intense vers 1700 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de la liaison C=O d'un ester ;

– une bande vers 1200 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de la liaison C–O d'un ester. On n'observe pas de bande au-delà de 3000 cm^{-1} : le spectre ne met donc pas en évidence la vibration de liaisons O–H. Il n'y a plus d'acide carboxylique (ou d'éthanol). En conclusion, la purification a donc été a priori efficace.

4. On utilise la formule :

$$n(\text{H équivalents}) = \frac{h}{h_{\text{total}}} \times n(\text{H total})$$

Signal à $\delta = 1,5\text{ ppm} \rightarrow 3\text{H}$

Signal à $\delta = 2,4\text{ ppm} \rightarrow 3\text{H}$

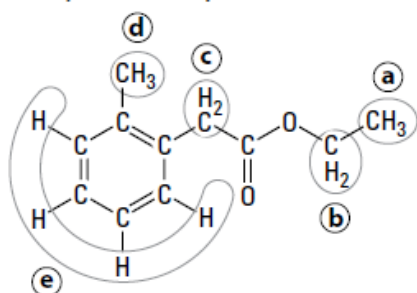
Signal à $\delta = 3,6\text{ ppm} \rightarrow 2\text{H}$

Signal à $\delta = 4,2\text{ ppm} \rightarrow 2\text{H}$

Signal à $\delta = 7,4 \text{ ppm} \rightarrow 4\text{H}$

Il est également possible d'utiliser directement les valeurs de l'intégration précisées sur le spectre (en vérifiant le facteur de proportionnalité).

5. Notons (a), (b), (c), (d) et (e) les différents groupes de protons équivalents :



δ (ppm)	Nombre de protons équivalents	Multiplicité	Nombre de voisins	Attribution
1,5	3	Triplet	2	(a)
2,4	2	Singulet	0	(d)
3,6	2	Singulet	0	(c)
4,2	2	Quadruplet	3	(b)
7,4	4	Massif complexe, assimilable à un singulet (cas de protons sur un cycle aromatique)	-	(e)

Les déplacements chimiques les plus élevés sont bien associés aux groupes de noyaux d'atomes d'hydrogène proches de doubles liaisons et de groupes d'atomes électronégatifs. Le spectre est donc bien celui de la molécule A. Il est délicat en revanche d'expliquer

la multiplicité du signal à 7,4 ppm : les protons associés à des cycles aromatiques conduisent bien souvent à un massif complexe assimilable à un singulet.

6. La CCM permet de s'assurer rapidement si le produit obtenu est pur ou non. La spectroscopie IR indique si la fonction présente est bien celle attendue. La RMN confirme la structure de la molécule (enchaînement des atomes de carbone). Ces techniques sont complémentaires.

23 1. On observe une bande vers 3000 cm^{-1} , caractéristique de la vibration des liaisons C-H; et une bande vers 1730 cm^{-1} , caractéristique de la vibration de la liaison C=O (visible sur le morceau d'étiquette) d'un aldéhyde ou d'une cétone.

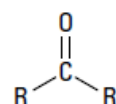
Il peut donc s'agir d'un aldéhyde ou d'une cétone.

2. Il y a deux signaux sur le spectre de RMN, donc 2 groupes de protons équivalents.

3. L'examen de la formule brute et du morceau d'étiquette laisse prévoir une cétone ou un aldéhyde.

Si le contenu du flacon était un aldéhyde, d'après la table de déplacements chimiques en rabat de couverture, on observerait un signal de RMN sous forme de singulet vers 9,5-12 ppm (correspondant à l'atome H de la fonction aldéhyde).

D'après le doc. 2, ce n'est pas le cas. Le contenu du flacon est donc une cétone, de formule générale:

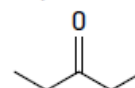


Recherchons R et R' en exploitant la courbe d'intégration et la multiplicité.

Malgré la présence de 10 atomes d'hydrogène dans la molécule, seuls deux signaux sont observés sur le spectre de RMN : on peut donc supposer que la molécule présente un (des ?) élément(s) de symétrie. Testons l'hypothèse $\text{R} = \text{R}'$.

δ (ppm)	Intégration relative	Multiplicité	Nombre de voisins	Attribution probable
1,0	3 (6H)	Triplet	2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-$
2,3	2 (4H)	Quadruplet	3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-$

La molécule a donc pour structure :



4. La molécule est une cétone: la pentan-2-one.

