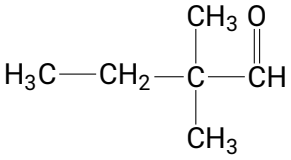
Exercice 1 : Des noms aux formules

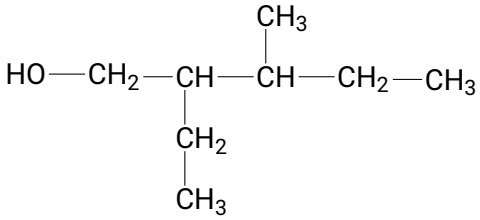
4 points

On repère d'abord la chaîne principale (le nombre de carbones donné par le nom : but- = 4, pent- = 5, hex- = 6, préfixe « cyclo » pour une chaîne fermée), on la numérote, puis on place le groupe caractéristique (terminaison) et les ramifications aux positions indiquées. Dans une formule semi-développée, seules les liaisons avec les atomes d'hydrogène ne sont pas dessinées.

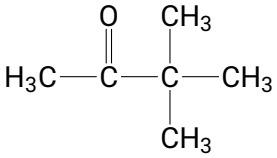
a) 2,2-diméthylbutanal (aldéhyde : le carbone n°1 porte CH = O)



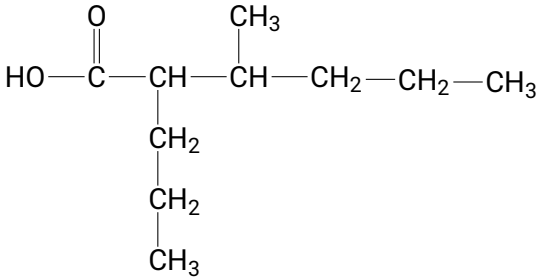
b) 2-éthyl-3-méthylpentan-1-ol (alcool : OH sur le carbone n°1)



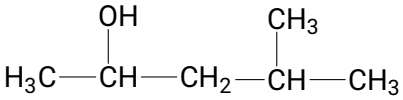
c) 3,3-diméthylbutan-2-one (cétone : C = O sur le carbone n°2)



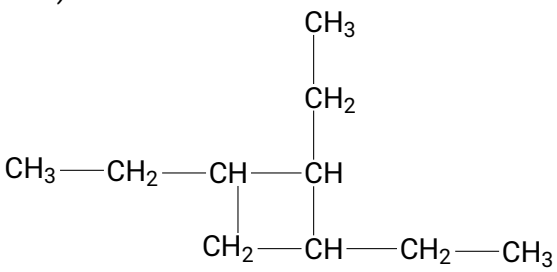
d) acide 3-méthyl-2-propylhexanoïque (COOH : carbone n°1)



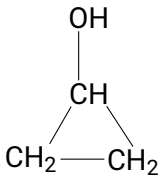
e) 4-méthylpentan-2-ol



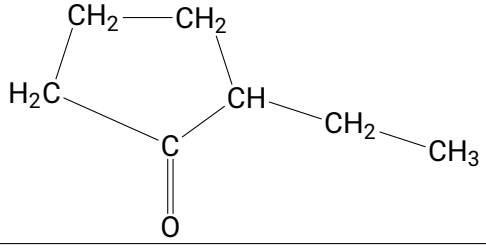
f) 1,2,3-triéthylcyclobutane (cycle de 4 carbones)



g) cyclopropanol (cycle de 3 carbones)



h) 2-éthylcyclopentanone (cycle de 5 carbones)



Exercice 2 : Des formules aux noms

2 points

Méthode : on cherche la chaîne carbonée la plus longue (contenant le carbone du groupe caractéristique), on la numérote de façon que ce groupe (ou, pour un alcane, les ramifications) porte le plus petit numéro possible, puis on nomme les ramifications par ordre alphabétique.

a. Chaîne la plus longue : 4 carbones, sans groupe caractéristique (alcane) ; deux groupes méthyle sur le carbone 2 et deux sur le carbone 3 : 2,2,3,3-tétraméthylbutane.

b. Chaîne de 5 carbones numérotée à partir du carbone qui porte OH (carbone 1) ; groupe méthyle sur le carbone 4 : 4-méthylpentan-1-ol.

c. Groupe carboxyle COOH : son carbone est le n°1 d'une chaîne de 4 carbones ; groupe méthyle sur le carbone 3 : acide 3-méthylbutanoïque.

d. Groupe CH = O en bout de chaîne : aldéhyde ; chaîne de 6 carbones numérotée à partir de ce carbone ; deux groupes méthyle sur le carbone 3 : 3,3-diméthylhexanal.

Exercice 3 : Une molécule mystère

3 points

1) La molécule possède un groupe hydroxyle – OH porté par un atome de carbone : elle appartient à la famille des **alcools**.

2) Notons n le nombre d'atomes de carbone. La molécule contient alors $n+5$ atomes d'hydrogène et un seul atome d'oxygène : sa formule brute est de la forme $C_nH_{n+5}O$.

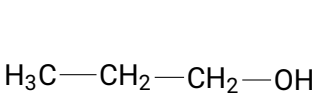
La masse molaire moléculaire est la somme des masses molaires des atomes :

$$M = n \times M(\mathrm{C}) + (n+5) \times M(\mathrm{H}) + M(\mathrm{O}) = 12{,}0\,n + 1{,}0\,(n+5) + 16{,}0 = 13{,}0\,n + 21{,}0$$

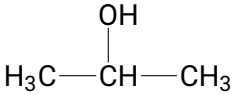
en $\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$. Avec $M = 60{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$: $13{,}0\,n = 39{,}0$, donc $n = 3$.

Formule brute : C_3H_8O (vérification : $3 \times 12{,}0 + 8 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 60{,}0\,\mathrm{g{\cdot}mol^{-1}}$).

3) La molécule n'est pas unique : deux alcools ont la formule brute C_3H_8O. Ils ne diffèrent que par la position du groupe hydroxyle sur la chaîne de 3 carbones.



propan-1-ol



propan-2-ol

(Le méthoxyéthane $CH_3 - O - CH_2 - CH_3$ a la même formule brute, mais il ne possède pas de groupe hydroxyle : ce n'est pas un alcool.)

Exercice 4 : Synthèse de la menthone

11 points

1) Une espèce est solide en dessous de sa température de fusion, liquide entre ses températures de fusion et d'ébullition.

- Menthol : $\theta_{\text{fus}} = 43\,^{\circ}\text{C} > 20\,^{\circ}\text{C}$, donc à $20\,^{\circ}\text{C}$ le menthol est **solide** (il est d'ailleurs introduit « en poudre »).
- Menthone : $-6{,}5\,^{\circ}\text{C} < 20\,^{\circ}\text{C} < 209\,^{\circ}\text{C}$, donc à $20\,^{\circ}\text{C}$ la menthone est **liquide**.

2)

- Menthol : groupe **hydroxyle** – OH porté par un carbone du cycle : famille des **alcools**.
- Menthone : groupe **carbonyle** C = O dont le carbone est lié à deux autres atomes de carbone : famille des **cétones**.

Les autres atomes (cycle, groupes méthyle et le groupe $CH(CH_3)_2$) forment le squelette carboné, identique dans les deux molécules.

3) Les deux spectres présentent une bande forte entre 2 800 et $3\,000\,\text{cm}^{-1}$: liaisons C – H, que possèdent le menthol comme la menthone. Ce sont les autres bandes qui permettent de conclure (lectures à $\pm 50\,\text{cm}^{-1}$ près).

- **Spectre A** : bande forte et fine vers $1\,710\,\text{cm}^{-1}$, dans le domaine de la liaison C = O ; aucune bande large entre 3 200 et $3\,400\,\text{cm}^{-1}$. Il s'agit de la molécule qui possède un groupe carbonyle mais aucun groupe hydroxyle : la **menthone**.
- **Spectre B** : bande forte et large centrée vers $3\,300\,\text{cm}^{-1}$, signature du groupe hydroxyle (liaison O – H) d'un alcool ; aucune bande vers $1\,700\,\text{cm}^{-1}$. Il correspond au **menthol**.

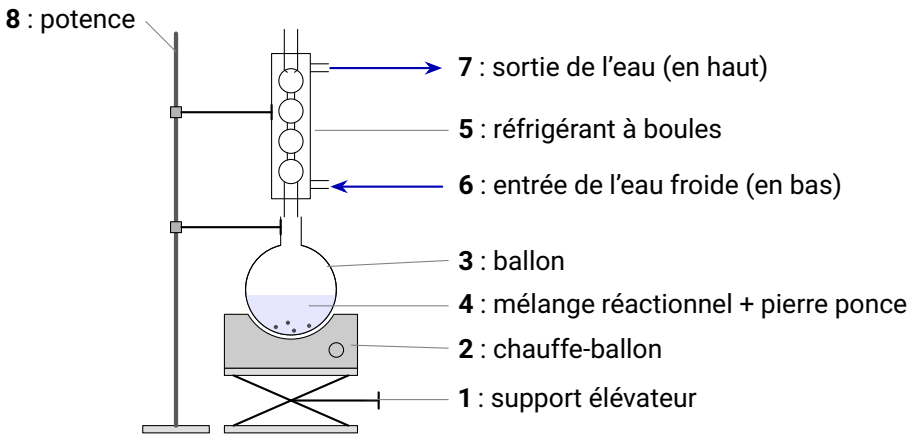
4)

- Prélèvement des réactifs : étape **1** ;
- transformation chimique : étapes **2 et 3** (le refroidissement termine l'étape de chauffage ; le rattacher à l'isolement est aussi accepté) ;
- isolement du produit : étapes **4 à 8** (extraction liquide-liquide, puis élimination du solvant) ;
- analyse : étape **9** (chromatographie sur couche mince).

5) Le protocole demande de « chauffer à reflux » : on utilise le **montage B**, appelé **montage de chauffage à reflux**. Les montages A et C, qui comportent un réfrigérant droit incliné vers un erlenmeyer, sont des montages de distillation (fractionnée pour A, à cause de la colonne, simple pour C).

Intérêt : le chauffage accélère la transformation (une température plus élevée rend la réaction plus rapide) ; les vapeurs qui s'élèvent dans le ballon se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le mélange. On chauffe donc sans perdre de réactifs ni de produits, et sans dégager de vapeurs dans la salle.

6) Montage de chauffage à reflux légendé :



L'eau entre par le bas du réfrigérant et ressort par le haut : la gaine se remplit entièrement d'eau froide, ce qui assure une condensation efficace des vapeurs.

7) Les grains de pierre ponce **régularisent l'ébullition** : leurs aspérités favorisent la formation de petites bulles, ce qui évite les surchauffes locales et les projections de liquide.

8) a. En passant du menthol $C_{10}H_{20}O$ à la menthone $C_{10}H_{18}O$, la molécule perd deux atomes d'hydrogène : elle cède des électrons (avec des ions H^+). Une espèce qui cède des électrons est un **réducteur**. C'est cohérent avec l'énoncé : le menthol réagit avec l'ion permanganate, qui est l'oxydant du couple MnO_4^-/Mn^{2+}.

b. Le menthol est le réducteur conjugué de la menthone : couple $\boxed{C_{10}H_{18}O/C_{10}H_{20}O}$ (menthone/menthol).

9) a. On équilibre chaque demi-équation en éléments (O avec H_2O, H avec H^+), puis en charges avec les électrons :

$$MnO_4^-{}_{(aq)} + 8\,H^+{}_{(aq)} + 5\,e^- = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)}$$
$$C_{10}H_{18}O + 2\,H^+{}_{(aq)} + 2\,e^- = C_{10}H_{20}O$$

b. Le menthol est oxydé : on écrit sa demi-équation dans le sens de la perte d'électrons. Pour que les électrons cédés par le menthol soient tous captés par les ions permanganate, on multiplie la première demi-équation par 2 et la seconde par 5 (10 électrons échangés) :

$$\begin{array}{rcl} 2\times(MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- & \longrightarrow & Mn^{2+} + 4\,H_2O) \\ 5\times(C_{10}H_{20}O & \longrightarrow & C_{10}H_{18}O + 2\,H^+ + 2\,e^-) \\ \hline 5\,C_{10}H_{20}O + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ & \longrightarrow & 5\,C_{10}H_{18}O + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 10\,H^+ \end{array}$$

Les ions H^+ apparaissent des deux côtés : on en retire 10 de chaque côté, ce qui donne bien

$$5\,C_{10}H_{20}O + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \longrightarrow 5\,C_{10}H_{18}O + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$$

10) *Menthol* (solide) : $n = \dfrac{m}{M}$.

$$n_i(\text{menthol}) = \frac{m_1}{M(\text{menthol})} = \frac{12{,}0\ \text{g}}{156\ \text{g·mol}^{-1}} \approx \boxed{7{,}69\times10^{-2}\ \text{mol}}$$

Ions permanganate (soluté) : $n = C \times V$, avec $V = 150\,\text{mL} = 0{,}150\,\text{L}$.

$$n_\text{i}(\text{MnO}_4^-) = C \times V = 0{,}250\,\text{mol·L}^{-1} \times 0{,}150\,\text{L} = \boxed{3{,}75 \times 10^{-2}\,\text{mol}}$$

11) La transformation est totale ; on cherche le réactif limitant. D'après l'équation, l'avancement x consomme $5x$ de menthol et $2x$ d'ions permanganate.

- Si le menthol est limitant : $7{,}692 \times 10^{-2} - 5x_\text{max} = 0$, soit $x_\text{max} = 1{,}54 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.
- Si l'ion permanganate est limitant : $3{,}75 \times 10^{-2} - 2x_\text{max} = 0$, soit $x_\text{max} = 1{,}875 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

L'avancement maximal est la plus petite valeur : $x_\text{max} = 1{,}54 \times 10^{-2}\,\text{mol}$; **le menthol est le réactif limitant** (les ions permanganate sont en excès).

La quantité maximale de menthone formée est $n_\text{max}(\text{menthone}) = 5\,x_\text{max} = 7{,}69 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ (autant que de menthol consommé, les coefficients étant égaux). On en déduit la masse maximale :

$$m_\text{max} = n_\text{max}(\text{menthone}) \times M(\text{menthone}) = 7{,}692 \times 10^{-2}\,\text{mol} \times 154\,\text{g·mol}^{-1} \approx \boxed{11{,}8\,\text{g}}$$

(on garde pour la suite la valeur non arrondie $m_\text{max} = 11{,}85\,\text{g}$).

12) Le rendement est le quotient de la masse de produit obtenue par la masse maximale attendue :

$$\eta = \frac{m_\text{exp}}{m_\text{max}} = \frac{8{,}90\,\text{g}}{11{,}85\,\text{g}} \approx 0{,}751 \quad \text{soit} \quad \boxed{\eta \approx 75{,}1\,\%}$$

(un élève qui utilise m_max arrondie à $11{,}8\,\text{g}$ trouve $75{,}4\,\%$: accepté). Une partie de la menthone est perdue lors des transvasements, de l'extraction et de l'élimination du solvant.

13) Le solvant extracteur doit être non miscible avec l'eau (pour obtenir deux phases) et la menthone doit y être bien plus soluble que dans l'eau. Deux solvants remplissent ces conditions, le cyclohexane et le chloroforme ; on retient le **cyclohexane** : non miscible avec l'eau, la menthone y est soluble, et il est le moins dangereux des deux. Avantage supplémentaire : il bout à $81\,^\circ\text{C}$, bien en dessous de la menthone ($209\,^\circ\text{C}$), ce qui facilite son élimination à l'étape 8.

- L'**eau** est déjà le solvant du mélange réactionnel, et la menthone y est très peu soluble.
- L'**éthanol** est miscible avec l'eau : il ne se formerait qu'une seule phase.
- Le **chloroforme** est non miscible et dissout très bien la menthone : il conviendrait chimiquement (la phase organique serait alors en dessous, $d = 1{,}48$). Mais il est toxique par inhalation (tête de mort) et suspecté d'être cancérogène : on lui préfère le cyclohexane, moins dangereux (son pictogramme SGH08 ne signale qu'un danger en cas d'ingestion, par aspiration dans les voies respiratoires).

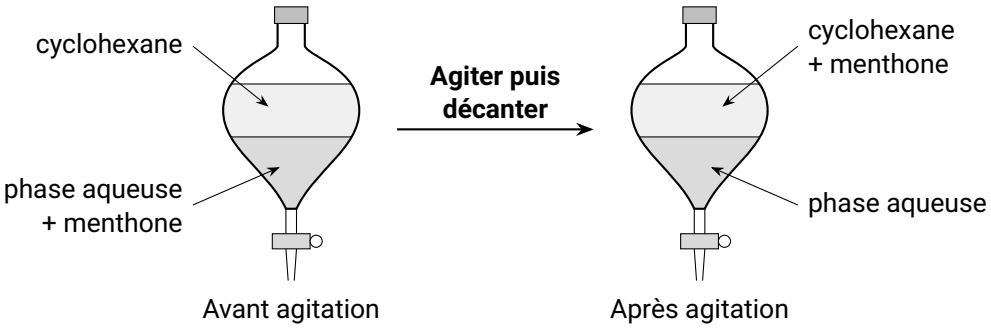
14) Pictogrammes du cyclohexane :

- flamme : produit **inflammable** (liquide et vapeurs) ;
- point d'exclamation : produit **nocif ou irritant** (irritation de la peau, somnolence) ;
- silhouette étoilée : **danger grave pour la santé** (peut être mortel s'il pénètre dans les voies respiratoires, par exemple en cas d'ingestion) ;
- poisson et arbre : **dangereux pour l'environnement** (toxique pour les organismes aquatiques).

Précautions : blouse, gants et lunettes de protection ; manipuler sous la hotte et loin de toute

flamme ou source de chaleur ; ne pas jeter les restes à l'évier, mais dans un bidon de récupération.

15) *Position des phases* : la phase la moins dense se place au-dessus. Le cyclohexane (densité 0,78) a une densité plus faible que celle de la phase aqueuse (voisine de 1,0) : la **phase organique est au-dessus**, la phase aqueuse en dessous, avant comme après l'agitation.



La phase aqueuse contient l'eau, les ions K^+, Mn^{2+}, H^+ et les ions MnO_4^- restés en excès ; avant agitation, la menthone formée, très peu soluble dans l'eau, est dispersée dans ce mélange. L'agitation met les deux liquides en contact : la menthone, beaucoup plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau, passe dans la phase organique ; les ions, insolubles dans le cyclohexane, restent dans la phase aqueuse. Le menthol, réactif limitant, a été entièrement consommé.