

J'APPRENDS

Les espèces chimiques interagissent avec les rayonnements électromagnétiques. Ils les absorbent ou les émettent de façon plus ou moins intense selon leur longueur d'onde. L'analyse spectrale consiste en l'étude de l'intensité du rayonnement absorbé ou émis en fonction de sa longueur d'onde. La courbe (figure 1) qui représente l'intensité du rayonnement absorbé en fonction de sa longueur d'onde s'appelle spectre d'absorption. La technique qui nous permet d'effectuer cette étude s'appelle spectroscopie et elle est réalisée avec un appareil qui s'appelle spectrophotomètre.

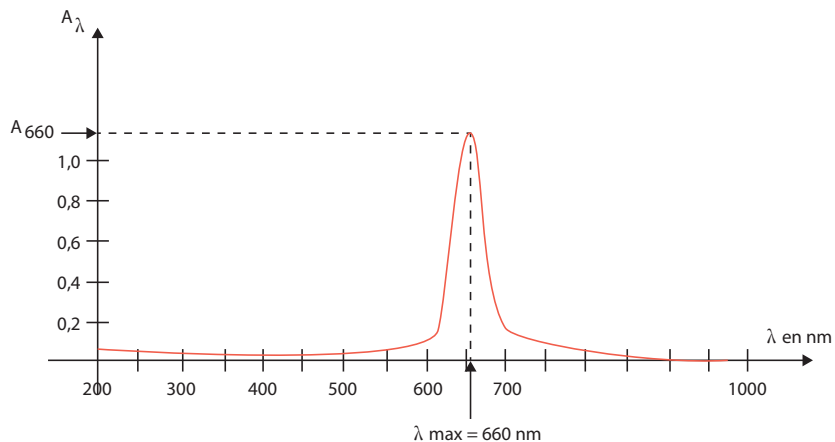


Fig. 1 Spectre d'absorption d'une solution de bleu de méthylène.

1. Spectroscopie UV-visible

1.1. Principe

Pour réaliser le spectre d'absorption d'une espèce chimique, on place une solution de cette espèce dans une cuve appelée échantillon. Dans une autre cuve appelée témoin, on ne place que le solvant. Les deux cuves sont posées dans un spectrophotomètre UV-visible et traversées par un rayonnement monochromatique (figure 2). Un ordinateur compare l'intensité I issue de la cuve échantillon à celle issue de la cuve référence I_0 . En balayant plusieurs longueurs d'onde situées dans le domaine 200 - 1000 nm, il affiche le spectre d'absorption de l'espèce chimique. Ce spectre représente en ordonnée l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ (λ).

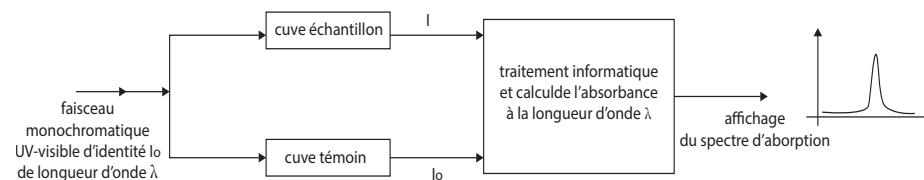


Fig.2 Principe du fonctionnement du spectrophotomètre

L'absorbance se définit à partir de la transmittance T qui correspond à la proportion de l'intensité lumineuse transmise I par rapport à l'intensité incidente I_0 . La transmittance est une grandeur sans dimension et sa valeur est située entre 0 et 1.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

L'absorbance A est aussi une grandeur sans dimension, comprise entre 0 et infini et définie par :

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

Exercice d'application :

Montrer que si une solution absorbe 99% de l'intensité lumineuse incidente, alors $T = 0.01$ et $A = 2$.

Dans le cas d'une solution qui contient plusieurs espèces chimiques, qui absorbent toutes à la même longueur d'onde, l'absorbance totale est égale à la somme des absorbances de chaque espèce.

1.2. Spectrophotométrie

Il s'agit d'une technique qui nous permet de doser (déterminer la concentration) une substance qui absorbe de l'UV-visible.

1.2.1. La loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution d'une espèce chimique, à une longueur d'onde déterminée, est donnée par la relation :

$$A = \epsilon lc$$

- A est l'absorbance sans unité
- ϵ est le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$; Il dépend de l'espèce chimique, du solvant, de la température et de la longueur d'onde.
- l est la longueur de la solution traversée en cm. La longueur d'une cuve standard est de 1 cm.
- c est la concentration molaire en $mol \cdot L^{-1}$.

Au lieu de représenter le spectre UV-visible avec la courbe $A = f(c)$, on peut le

représenter aussi avec la courbe qui illustre les variations du coefficient d'absorption molaire en fonction de la longueur d'onde.

1.2.2. Dosage d'une solution par étalonnage

La loi de Beer-Lambert nous montre que l'absorbance d'une solution d'une espèce chimique est proportionnelle à sa concentration molaire à condition que la solution soit suffisamment diluée.

$$A = \epsilon lc \quad \text{ou} \quad A = kc \quad \text{ou} \quad k = \epsilon l$$

Le coefficient de proportionnalité $k = \epsilon.l$ peut être déterminé en mesurant l'absorbance d'une série de solutions de cette espèce et de concentrations connues.

L'absorbance étant une fonction linéaire, sa représentation graphique est une droite qui passe par l'origine du repère. Cette droite s'appelle droite d'étalonnage. En mesurant l'absorbance d'une solution de concentration c inconnue, on peut déterminer cette dernière (figure 3).

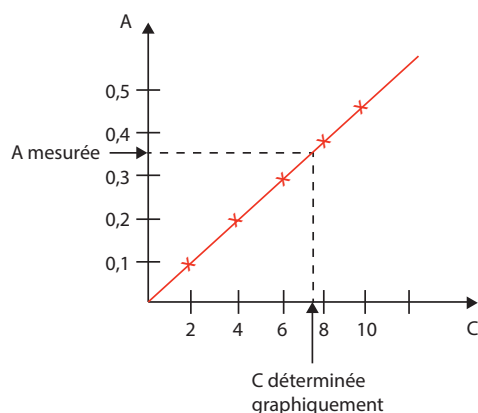


Fig. 3 Droite d'étalonnage et détermination de la concentration C d'une solution par mesure de son absorbance.

1.2.3. La couleur des solutions

Lorsqu'une solution absorbe certaines longueurs d'onde dans le visible, sa couleur résulte de la superposition des longueurs d'onde transmises donc non absorbées.

Par exemple, une solution de phénolphaléine absorbe surtout le vert, donc les radiations transmises sont le bleu et le rouge (couleurs complémentaires) et par conséquent sa couleur est la synthèse additive de ces deux couleurs c'est-à-dire le magenta.

Lorsqu'une solution n'absorbe pas dans le visible mais uniquement dans l'UV, elle n'est pas colorée, mais transparente.

2. Spectroscopie infrarouge (IR)

2.1. Principe

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, le rayonnement est absorbé par les liaisons chimiques. Les longueurs d'onde susceptibles d'être absorbées sont situées entre 1000 nm et 1 mm. Les liaisons chimiques subissent deux types de vibrations : des vibrations d'élongation (Fig. 1.a) et des vibrations de déformation (Fig. 1.b). Les premières modifient leur longueur qui oscille autour d'une position d'équilibre, les secondes modifient l'angle qui oscille lui aussi autour d'une valeur moyenne.

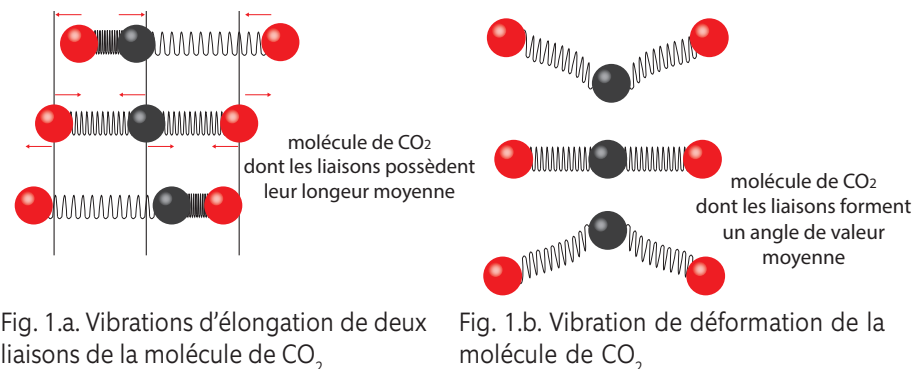


Fig. 1.a. Vibrations d'élongation de deux liaisons de la molécule de CO_2

Fig. 1.b. Vibration de déformation de la molécule de CO_2

2.2. Le spectre infrarouge

Un faisceau IR monochromatique traverse l'échantillon à étudier placé dans un spectrophotomètre infrarouge. Le spectre IR représente la transmittance T en ordonnée exprimée en pourcentage et le nombre d'onde σ en abscisse dont les valeurs sont exposées dans le sens décroissant (Fig. 2).

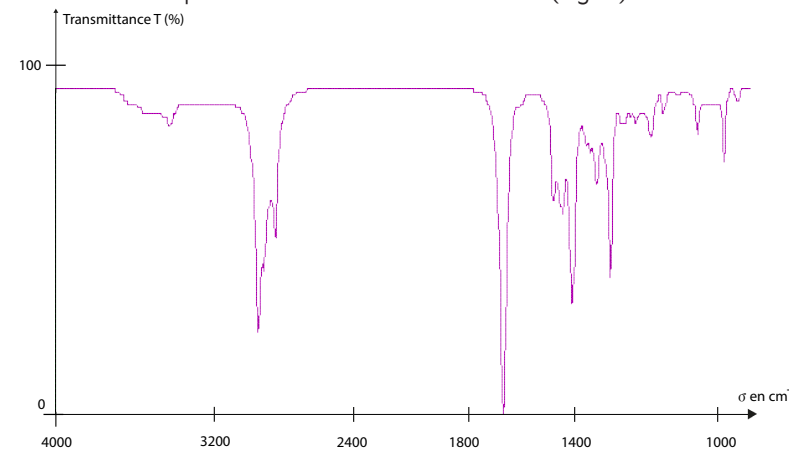


Fig. 2. Spectre IR de la butan-2-one

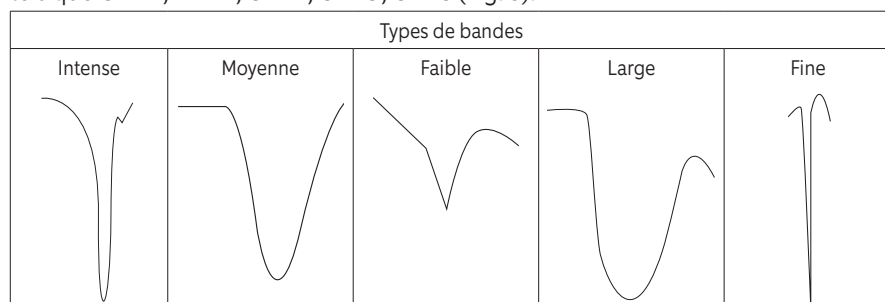
Le nombre d'onde σ se définit comme l'inverse de la longueur d'onde et il s'exprime en cm^{-1}

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

Les bandes d'absorption dans le cas d'IR sont dirigées vers le bas : plus la transmittance est faible et plus l'absorption du rayonnement par les liaisons est importante.

2.3. Bandes caractéristiques et empreintes digitales

Lorsque le nombre d'onde est situé entre 1400 et 4000 cm^{-1} les bandes d'absorption sont caractéristiques des liaisons établies au sein des groupements caractéristiques tels que O-H, N-H, C-H, C=O, C=C (Fig. 3).



Liaison	Plage de nombre d'onde (cm^{-1})	Forme de la bande
O-H alcool libre *	3580 - 3670	Moyenne et fine
O-H alcool lié **	3200 - 3500	Intense/moyenne et large
N-H amine	3100 - 3500	Moyenne
N-H amide	3100 - 3500	Intense
C-H alcène et aromatique	3030 - 3100	Moyenne
C-H alcane	2850 - 2970	Moyenne
C-H aldéhyde	2700 - 2900	Moyenne
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	Intense et large
C=O ester	1735 - 1750	Intense
C=O aldéhyde et cétone	1700 - 1740	Intense
C=O acide carboxylique	1700 - 1725	Intense
C=O amide	1650 - 1700	Intense
C=C alcène	1620 - 1690	Moyenne
C=C aromatique	1450 - 1600	Moyenne
N-H amine ou amide	1560 - 1640	Moyenne
C-O-C	1050 - 1300	Intense

* En absence de liaison hydrogène ** En présence de liaison hydrogène
 Fig.3 Plages de nombres d'onde qui délimitent les bandes d'absorption IR des principaux groupes caractéristiques.

Tous les composés organiques tels que aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters, amides qui contiennent le groupement C=O, présentent une bande caractéristique autour de 1700 cm^{-1} .

Pour les distinguer on cherche la présence d'autres liaisons qui leur sont caractéristiques telles que la liaison O-H dans le cas par exemple des acides carboxyliques qui absorbent entre 2500 et 3000 cm^{-1} .

La même liaison au sein d'un alcool absorbe entre 3200 et 3500 si elle forme des liaisons hydrogène (liaison OH liée) ou entre 3500 et 3670 si elle est libre (liaison OH libre).

Une liaison hydrogène est une liaison faible. Elle se forme entre un atome d'hydrogène lié par liaison covalente à un atome d'un élément électro-négatif (O, Cl, N, F) et un autre élément électro-négatif (fig. 4)

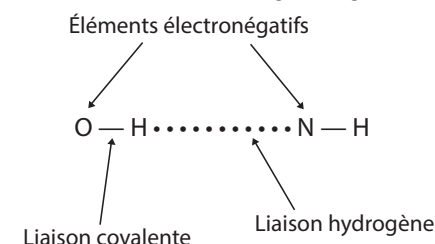


Fig. 4 Formation d'une liaison hydrogène entre un groupement hydroxyde et un groupement amine

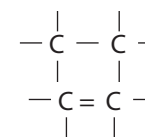
Lorsqu'il est situé entre 500 et 1400 cm^{-1} le spectre se complique : les bandes d'absorption par comparaison à celles enregistrées dans une banque de données nous permettent d'identifier la molécule. Cette zone du spectre s'appelle « empreinte digitale ».

Hydrocarbures

- Séries acyclique et cyclique non benzénique

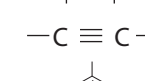
Hydrocarbures saturés
CYCLOALCANES (*)

A L C A N E S ,

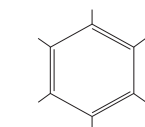


Hydrocarbures insaturés
CYCLOALCÈNES

A L C È N E S ,



CYCLOALCYNES

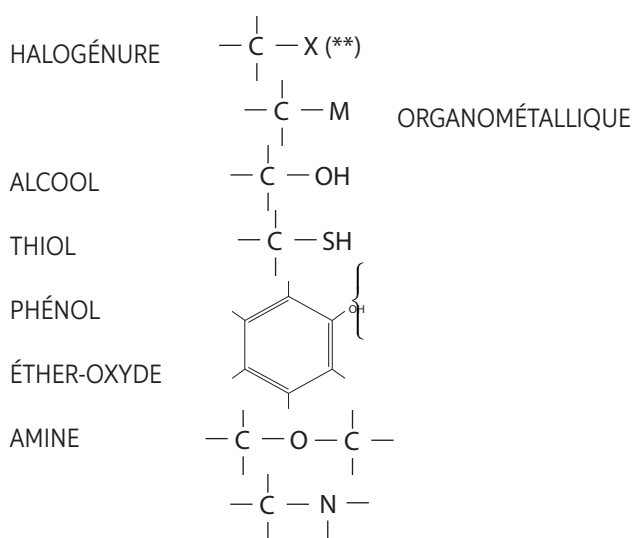


ALCYNES,

- Série benzénique

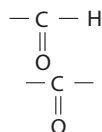
ARÈNES

Fonctions monovalentes



Fonctions bivalentes

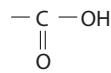
ALDÉHYDE



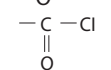
CÉTONE

Fonctions trivalentes

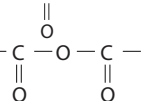
ACIDE CARBOXYLIQUE



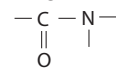
CHLORURE D'ACIDE



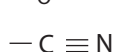
ANHYDRIDE D'ACIDE



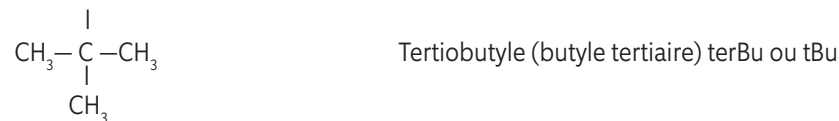
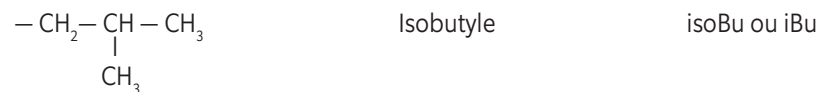
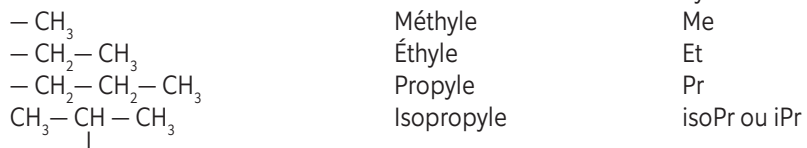
AMIDE



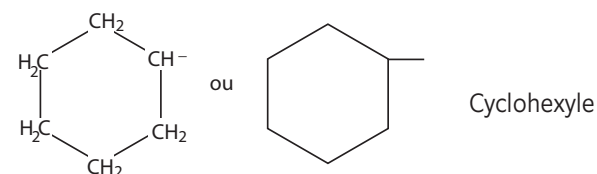
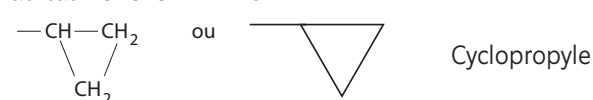
NITRILE



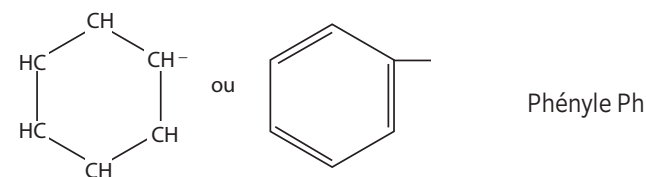
Radicaux ALKYLES (Symbole général R)



Radicaux CYCLOALKYLES



Radicaux ARYLES (symbole général Ar)



3. La spectroscopie RMN [Résonance Magnétique Nucléaire]

3.1 Principe

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN est une technique qui permet de caractériser les atomes d'hydrogène en précisant leur environnement avec le nombre et la nature des différents atomes qui les entourent. Elle est basée sur le fait que lorsque les noyaux des atomes d'hydrogène d'une molécule placée dans un champ magnétique d'intensité B_0 sont excités par une onde électromagnétique (onde radio) d'une certaine fréquence, appelée fréquence de résonance, ils absorbent de l'énergie qu'ils restituent par la suite en émettant une onde électromagnétique d'une certaine fréquence, traduite en un signal indépendant du champ magnétique, que l'on appelle le déplacement chimique δ .

3.2 Les signaux du spectre RMN

Le champ magnétique du spectromètre auquel est soumis un noyau d'hydrogène est modifié par les électrons des atomes qui l'entourent en même temps que la fréquence émise et par conséquent le déplacement chimique δ . Plus un noyau d'hydrogène est proche d'un élément électronégatif ou une double liaison et plus son déplacement chimique est important. Des atomes d'hydrogène qui ont le même environnement chimique, donc entourés de mêmes atomes, sortent sur le spectre RMN sous forme d'un seul signal, donc même déplacement chimique.

Les signaux du spectre RMN sont des amas de pics qui diffèrent par

- leur déplacement chimique,
- leur aire (courbe d'intégration) et
- leur nombre de pics (multiplicité).

Un exemple de spectre RMN est présenté ci-dessous :

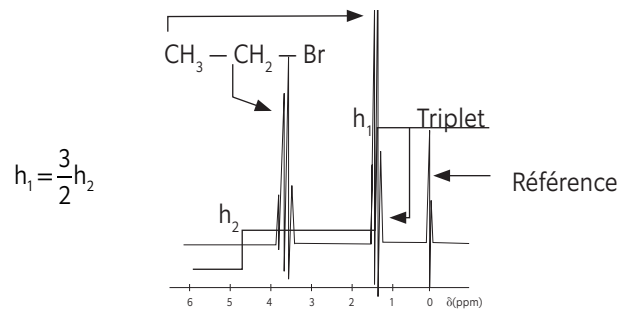


Fig 1. Spectre de RMN du bromoéthane de formule $CH_3 - CH_2 - Br$

3.3 Le déplacement chimique

Le déplacement chimique δ d'un signal est son abscisse sur un axe horizontal orienté de droite vers la gauche. Il s'exprime en ppm (partie par million)

Il est donné par la formule : $\delta = \frac{\nu_{mes} - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$ en ppm (partie par million)

ν est la fréquence émise (fréquence mesurée)

ν_0 est la fréquence proportionnelle à l'intensité du champ magnétique B_0 et

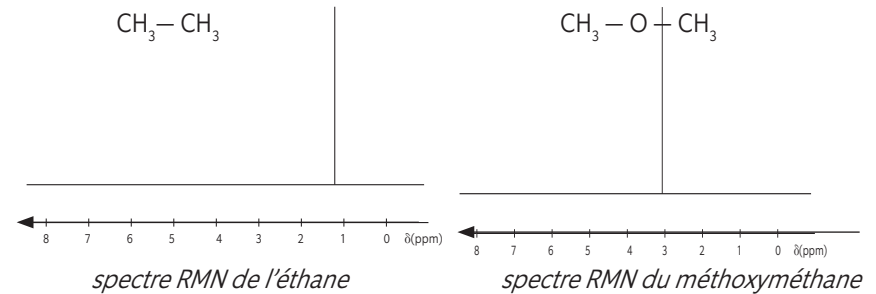
ν_{ref} est la fréquence de résonance du tétraméthylsilane (TMS), une substance qui est prise comme référence et qui détermine le 0 des déplacements chimiques.

3.4 Les protons équivalents

Il s'agit de protons qui résonnent à la même valeur de déplacement chimique δ car

ils ont le même environnement. Le spectre RMN présente un seul signal. C'est le cas des protons qui sont portés par le même carbone tétraédrique ou des protons ou de groupes de protons portés par des atomes symétriques au sein d'une molécule.

Les protons de l'éthane sont caractérisés par un seul déplacement chimique car ils sont équivalents. Il en va de même des protons du méthoxyméthane.



Faire exercice 1

Pour associer les signaux du spectre de RMN aux différents protons équivalents on utilise des tables de déplacement chimique.

Méthyle - CH_3	
Proton	δ (ppm)
$CH_3 - C$	0,9
$CH_3 - C - O$	1,4
$CH_3 - C = c$	1,6
$CH_3 - O - R$	3,3
$CH_3 - OH$	3,4
$CH_3 - O - CO - R$	3,7
$CH_3 - N$	2,3
$CH_3 - Cl$	3,0
$CH_3 - Br$	2,7
$CH_3 - I$	2,2
$CH_3 - C - I$	1,9
$CH_3 - C - N$	2,0
$- C = CH_2$	5,3
C_6H_6	7,2
$R - C - C - H$	3,1

Figure. Table simplifiée de déplacement chimique.

3.5 Aire des signaux et courbe d'intégration

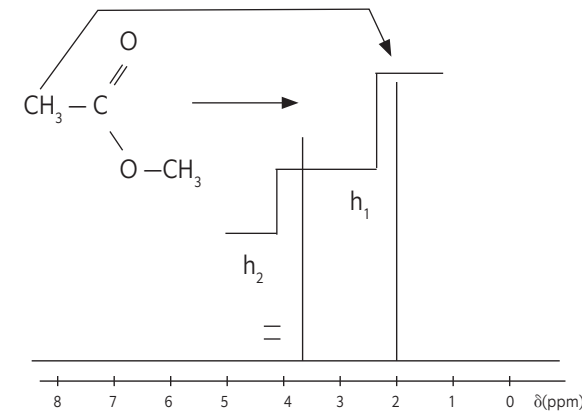
L'aire sous la courbe d'un signal est proportionnelle au nombre de protons équivalents concernés par ce signal.

Cette aire est calculée et représentée par le spectromètre sous forme d'une courbe d'intégration. Il s'agit d'une courbe en paliers dont chaque saut est proportionnel à l'aire du signal et par conséquent au nombre de protons correspondants.

En connaissant la formule brute d'une molécule et en mesurant avec le décimètre la hauteur de chaque palier, on peut déterminer le nombre de protons équivalents de chaque signal avec la formule :

$$\text{Nombre de H équivalents} = \frac{\text{hauteur du palier} \times \text{nombre de H dans la formule brute}}{\text{somme des hauteurs des paliers}}$$

Dans certains cas le nombre de protons est indiqué directement au dessus de chaque signal.

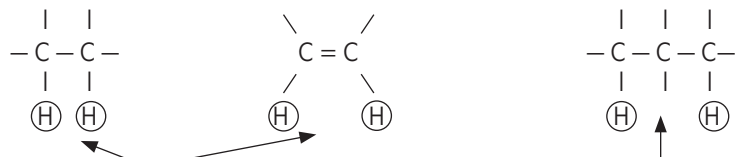


Spectre de RMN de l'éthanoate de méthyle

3.6 Multiplicité des signaux

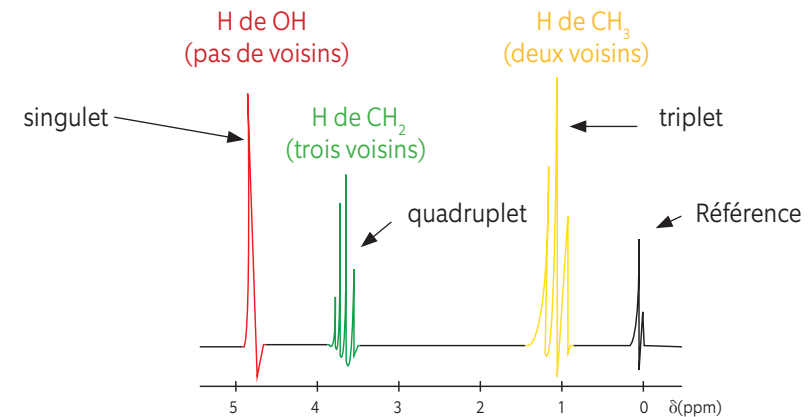
Les signaux de spectre de RMN ne sont pas constitués d'un seul pic mais souvent de plusieurs pics. On les appelle pour cette raison des multiplets (doublets, triplets,...). Le nombre de pics de chaque signal dépend du nombre de protons voisins que chaque proton équivalent possède.

Deux protons sont voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples (doubles ou triples). Sinon ils ne sont pas voisins.



Les protons entourés sont voisins Les protons entourés ne sont pas voisins

Un groupe de protons équivalents qui a n protons voisins non équivalents aux protons du groupe lui même présente un signal multiple (multiplet) de (n+1) pics. Dans le spectre de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, le signal du groupe méthyle CH_3 présente 3 pics : c'est un triplet. Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, chaque groupe méthyle CH_3 apparaît sous forme de 1 seul pic : c'est un singulet. Comment peut-on interpréter cette différence?



Spectre RMN de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

En fait, dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone interagissent avec les protons portés par les atomes de carbones voisins : on dit qu'il y a couplage entre protons. Les atomes d'hydrogène du groupe méthyle -CH_3 de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, ont deux voisins (les 2 atomes d'hydrogène du groupe méthylène $\text{-CH}_2\text{-}$), ils vont donc présenter un signal à (2 + 1) pics, soit 3 pics.

Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, les atomes d'hydrogène de chacun des deux groupes méthyle n'ont aucun atome d'hydrogène voisin (0 atome d'hydrogène voisin), ils donnent (0 + 1) pic soit 1 pic.

Les spectres UV-visible, IR et RMN dont on dispose nous permettent :

- d'identifier un composé inconnu ;
- de vérifier la pureté d'un produit connu, par absence des bandes (IR ou des signaux (RMN) dus à des impuretés;
- de suivre une réaction en étudiant l'apparition ou la disparition de réactifs, de produits ou d'espèces intermédiaires;
- de doser un mélange à partir de l'intensité des pics ou des courbe d'intégration.

La spectroscopie a aujourd'hui de très nombreuses applications à la recherche, dans l'industrie et dans l'aide au diagnostic dans le demain médical.

3.7 Méthode d'analyse d'un spectre RMN

On étudie :

Le nombre de signaux qui nous renseigne sur le nombre de groupes de protons équivalents.

La courbe d'intégration pour déterminer la proportion du nombre de protons de chaque signal et si on connaît la formule brute du composé, à l'aide de la formule du paragraphe 3.5 on peut déterminer le nombre de protons de chaque signal.

La multiplicité de chaque signal va nous renseigner sur le nombre de protons voisins de chaque groupe de protons équivalents.

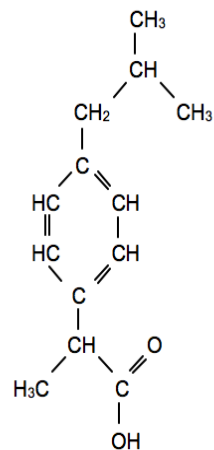
L'utilisation de la table de déplacements chimiques nous confirmera les résultats et nous permettra de déterminer la formule semi-développée de la molécule sans ambiguïté.

JE TESTE MES CONNAISSANCES

L'ibuprofène est une molécule de formule brute $C_{13}H_{18}O_2$. Son nom en nomenclature officielle est acide 2-(4-isobutylphényl) propanoïque.

De par ses propriétés anti-inflammatoire, antalgique et antipyrétique, elle constitue le principe actif de divers médicaments.

Cet exercice comporte trois parties indépendantes conduisant à étudier la structure de la molécule d'ibuprofène, sa synthèse dans le cadre de la chimie verte et le dosage d'un médicament.

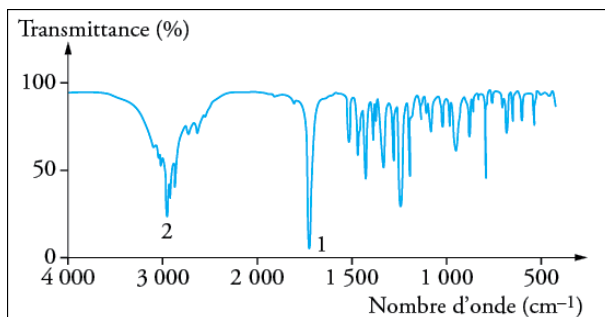


Formule semi-développée de l'ibuprofène

Diverses techniques d'analyse ont permis de connaître la structure de la molécule d'ibuprofène. Les spectroscopies IR (infrarouge) et de RMN (résonance magnétique nucléaire) en sont deux exemples.

Document 1

Spectre infrarouge de l'ibuprofène



Document 2

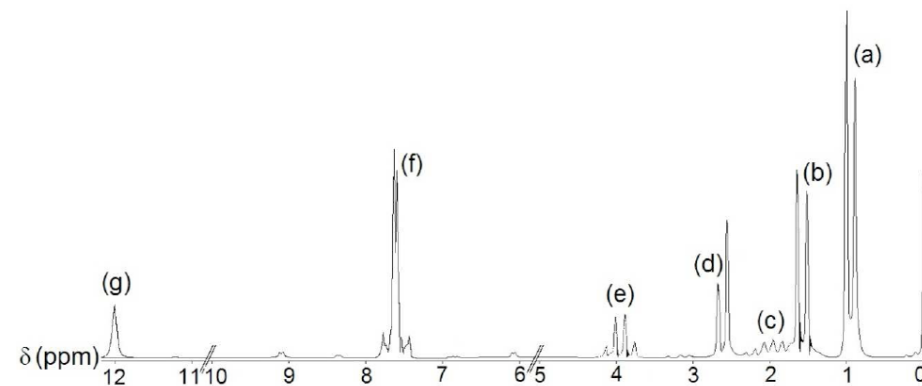
Bandes d'absorption IR de quelques types de liaisons chimiques

Type de liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur de la bande	Intensité d'absorption
O-H sans liaison hydrogène	3580 - 3650	fine	forte
O-H avec liaison hydrogène	3200 - 3300	large	forte
O-H d'un acide carboxylique	2500 - 3200	large	variable
C-H des groupes CH_2 , CH_3 , CH dans les alcanes, les alcènes et les cycles aromatiques	2900 - 3100	variable (bandes multiples)	variable
C=C dans un cycle aromatique	1500 - 1600	fine	moyenne
C=O d'un acide carboxylique	1700 - 1725	fine	forte

Document 3

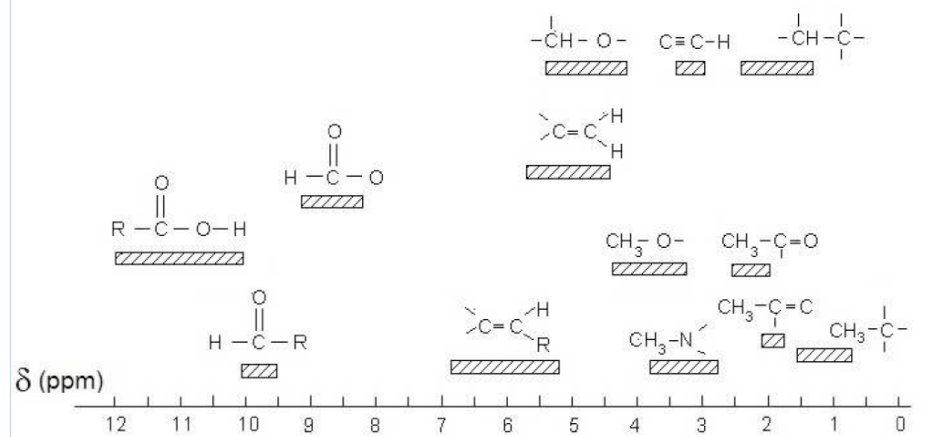
Spectre RMN de l'ibuprofène

L'aire du doublet (a) est environ six fois supérieure à celle du singulet (g), c'est-à-dire que le saut de la courbe d'intégration est six fois plus grand pour (a) que pour (g).



Document 4

Déplacements chimiques δ en ppm (partie par million)



1. Donner l'origine des bandes d'absorption 1 et 2 du spectre infrarouge IR (document 1) en exploitant les données du document 2.

1.1. Sur la formule semi-développée de l'ibuprofène de la figure 4, entourer la ou les atomes d'hydrogène associés au signal (g) du spectre RMN. Justifier votre réponse à l'aide du document 4.

1.2. Le signal (g) est un signal singulet. Expliquer pourquoi.

1.3. Sur la formule semi-développée de l'ibuprofène de la figure 5, entourer la ou les atomes d'hydrogène associés au signal (a) du spectre RMN. Justifier votre réponse.

1.4. Le signal (a) est un doublet. Justifier cette multiplicité.

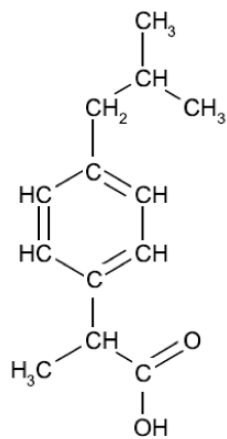


Figure 4 (question 1.1.)

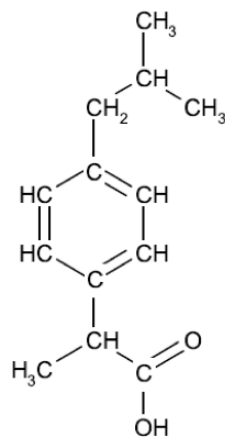
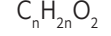
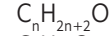


Figure 5 (question 1.3.)

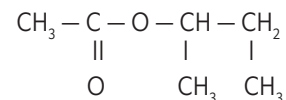
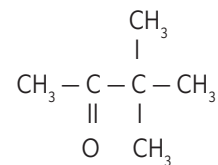
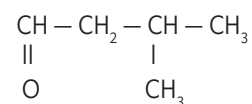
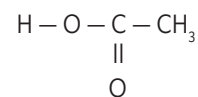
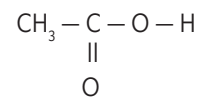
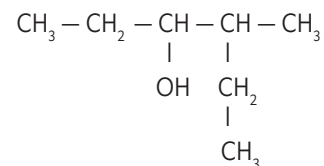
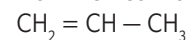
2. Trouver et nommer tous les isomères de formule brute :

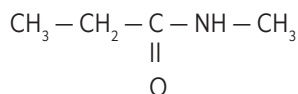
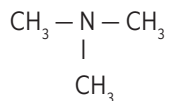
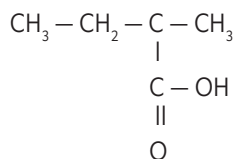


3. Donner le nom de la famille dont la formule brute est :



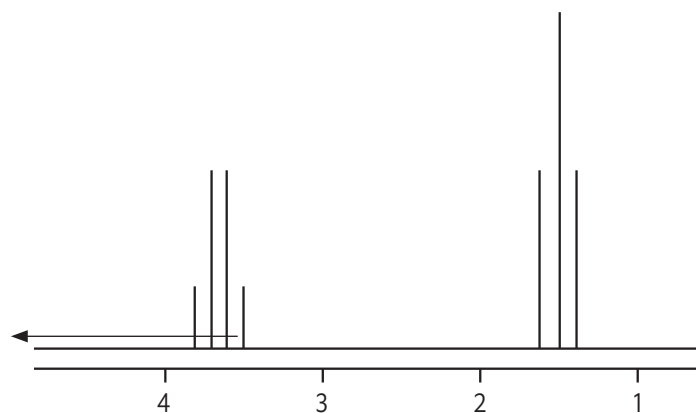
Nommer les molécules de formule :





4. Ecrire la formule semi-développée de 1,2-dichloroéthane et du 2-méthylpropan-1-ol.
Prévoir le nombre de signaux que devrait comporter le spectre de RMN de ces deux molécules.

5. Interpréter le spectre de RMN du chloroéthane présenté ci-dessous :



J'APPLIQUE MES CONNAISSANCES

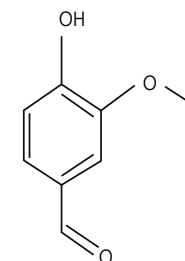
Asie 2013

EXERCICE I. L'ARÔME DE VANILLE

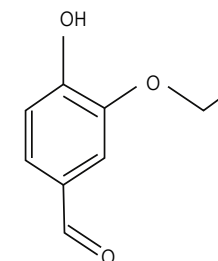
La vanille est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier, qui a besoin d'un climat tropical chaud et humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, à Tahiti, à La Réunion, en Amérique du Sud...

Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme par exemple la parfumerie, l'industrie agro-alimentaire, en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie pharmaceutique.

La composition de la gousse de vanille est très riche en arômes dont le principal est la vanilline. Du fait de son coût d'extraction élevé, on lui préfère souvent aujourd'hui la vanilline de synthèse ou encore l'éthylvanilline qui a un pouvoir aromatisant 2 à 4 fois plus grand.



Molécule de vanilline



Molécule d'éthylvanilline

1. À propos de la molécule de vanilline.

1.1. Ecrire la formule semi-développée de la molécule de vanilline et d'éthylvanilline.

La molécule de vanilline possède-t-elle un carbone asymétrique ? Justifier la réponse.

1.2. La molécule de vanilline possède plusieurs groupes caractéristiques.

Après avoir recopié la formule de la molécule sur votre copie, entourer et nommer deux d'entre eux.

1.3. Donner la définition des molécules isomères et des molécules chirales.

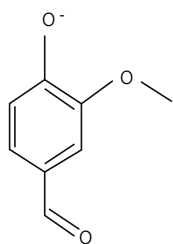
1.4. Indiquer en justifiant brièvement si les propositions suivantes sont vraies ou fausses :

Proposition a : les molécules de vanilline et d'éthylvanilline sont isomères.

Proposition b : les molécules de vanilline et d'éthylvanilline sont chirales.

2. Dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce

Principe du dosage



La vanilline contenue dans un échantillon du commerce (solution aqueuse sucrée) est extraite par du dichlorométhane.

Un traitement basique à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) permet ensuite de faire repasser la vanilline en solution aqueuse sous forme d'ion phénolate représenté ci-contre.

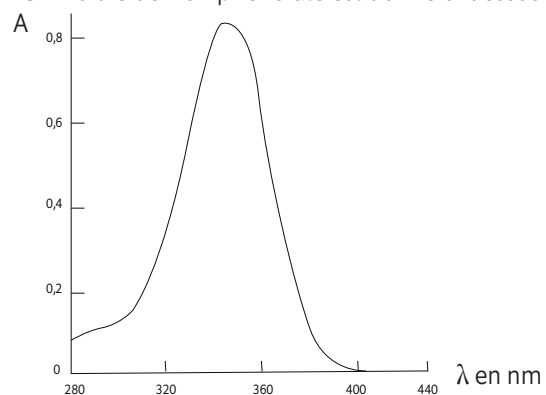
Ion phénolate

À partir d'une solution mère de vanilline, on prépare par dilution dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ des solutions filles et on mesure leur absorbance.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Solution fille	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentration en vanilline (mol.L^{-1})	$5,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Absorbance	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

2.1. Le spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate est donné ci-dessous :



2.1.1. Cet ion absorbe-t-il dans le domaine du visible ? Justifier la réponse à l'aide du graphe ci-dessus.

2.1.2. On rappelle que la présence de sept liaisons conjuguées ou plus dans une molécule organique qui ne présente pas de groupe caractéristique forme le plus souvent une substance colorée. Les solutions basiques de vanilline sont-elles colorées ? Expliquer pourquoi à l'aide de la structure de l'ion phénolate.

2.2. Tracer sur papier millimétré donné le document 1 la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ (Échelle : 1 cm pour 0,10 en absorbance et 1 cm pour $0,50 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en

concentration).

2.2.1. La loi de Beer-Lambert est vérifiée. Expliquer pourquoi. À l'aide du graphique précédent, expliquer pourquoi elle s'énonce sous la forme $A = k.c$.

2.3. Déterminer en détaillant la méthode utilisée la concentration en vanilline dans la solution à doser. On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.

2.4. En déduire la concentration en g.L^{-1} de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.

Masse molaire moléculaire : $M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$.

Nouvelle Calédonie 2013

EXERCICE II. RMN ET IRM

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN consiste à soumettre une espèce chimique à une onde électromagnétique radiofréquence et à l'action d'un champ magnétique constant. À une fréquence particulière appelée fréquence de résonance, certains noyaux de l'espèce chimique vont être le siège d'une transition énergétique.

Les effets de cette transition sont détectés par une sonde.

La valeur de la fréquence de résonance dépend de la nature du noyau et de son environnement. La spectroscopie utilisée ici est uniquement celle du noyau d'hydrogène, souvent appelée RMN du proton.

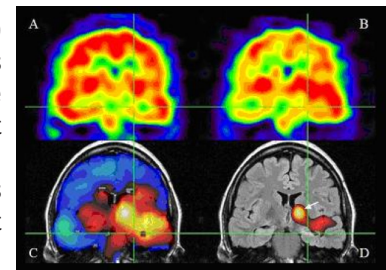
L'échantillon à analyser est dissous dans un solvant deutéré de formule brute CDCl_3 , où le noyau d'hydrogène a été remplacé par le noyau de deutérium noté D.

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est une application de la RMN du proton dans le domaine du diagnostic médical. Dans le corps humain, l'hydrogène est essentiellement présent dans l'eau. L'intensité du signal reçu dépend donc de la teneur en eau dans les tissus. Toute anomalie de la teneur en eau est alors facilement

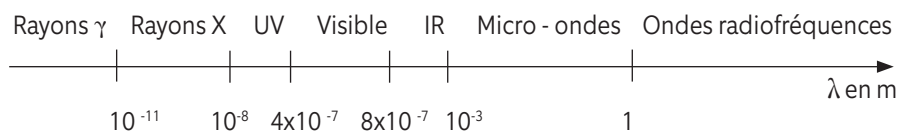
détectée. L'organe à visualiser, voire le corps entier du patient, est placé dans un puissant électroaimant qui crée un champ magnétique. Un traitement numérique permet de produire des images de coupes de l'organe à partir de l'intensité des signaux enregistrés.

Données :

• symbole du noyau de deutérium : (noté D) ;



- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;
- constante de Planck : $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$;
- $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- domaine des ondes électromagnétiques :



Éléments présents dans les organes, tissus mous et os

Principaux éléments constitutifs des organes et tissus mous		
Carbone	Hydrogène	Oxygène
Principaux éléments présents dans les os		
Calcium	Phosphore	

RMN du proton dans une molécule organique

1. Le solvant deutéré

1.1. Donner la composition du noyau de deutérium. Comment qualifie-t-on deux noyaux tels que l'hydrogène ^1H et le deutérium ^2H ?

1.2. Dessiner la représentation de Cram de CDCl_3 . Le carbone de cette molécule est-il asymétrique ? Justifier.

1.3. Quel est l'intérêt d'utiliser un solvant ne comportant pas de noyau d'hydrogène ^1H ?

2. Rayonnement utilisé

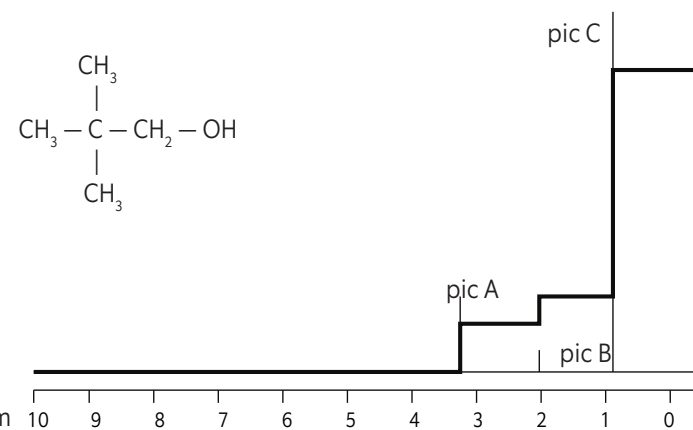
2.1. La transition observée lors de la résonance se fait entre deux niveaux d'énergie séparés de

$\Delta E = 1,20 \text{ } \mu\text{eV}$. Calculer la fréquence du photon associé puis sa longueur d'onde λ .

2.2. Vérifier que le domaine des ondes utilisées est bien celui indiqué dans le texte introductif.

3. Exploitation du spectre RMN d'une molécule organique

Le spectre RMN à 300 MHz d'une molécule organique et son intégration sont représentés ci-contre :



- 3.1. Donner le nom systématique (nomenclature officielle) de la molécule organique.
- 3.2. Exploiter le spectre RMN et sa courbe d'intégration pour attribuer à chaque pic son groupe de protons équivalents.

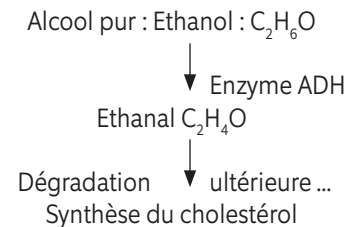
Amérique du sud 2013

EXERCICE III. LES DANGERS DE L'ALCOOL

Document 1

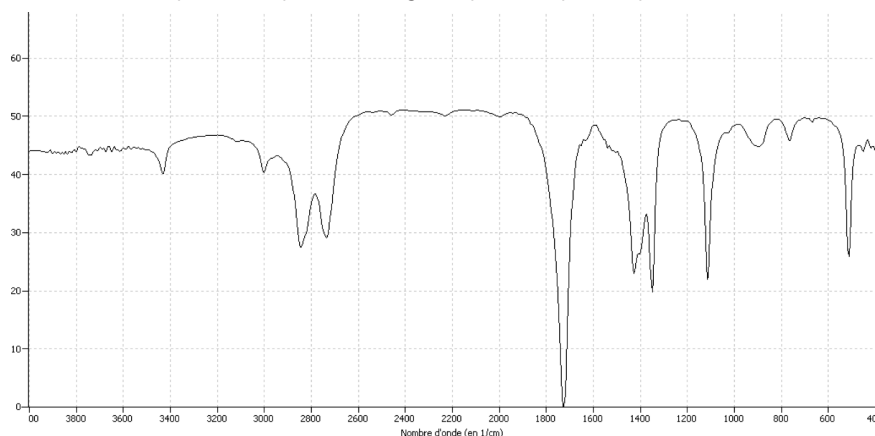
On trouve dans un document publié par l'Institut suisse de prévention de l'alcoolisme (ISPA) les informations suivantes :

Quand une personne consomme de l'alcool, celui-ci commence immédiatement à passer dans le sang. Plus le passage de l'alcool dans le sang est rapide, plus le taux d'alcool dans le sang augmentera rapidement, et plus vite on sera ivre. L'alcool est éliminé en majeure partie par le foie. Dans le foie, l'alcool est éliminé en deux étapes grâce à des enzymes. Dans un premier temps, l'alcool est transformé en éthanal par l'enzyme alcool déshydrogénase (ADH). L'éthanal est une substance très toxique, qui provoque des dégâts dans l'ensemble de l'organisme. Il attaque les membranes cellulaires et cause des dommages indirects en inhibant le système des enzymes. Dans un deuxième temps, l'éthanal est métabolisé par l'enzyme acétaldéhyde déshydrogénase (ALDH).



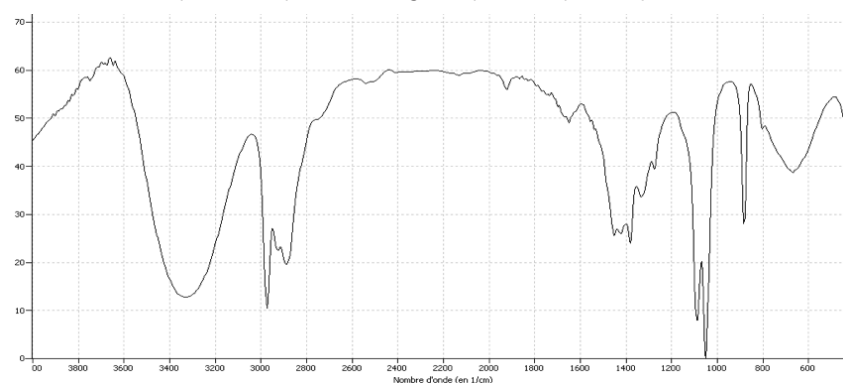
On se propose d'étudier la structure et les fonctions organiques de ces molécules par spectroscopie.

Document 2a : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR1



<http://www.sciences-edu.net>

Document 2b : Spectroscopie Infrarouge en phase liquide. Spectre IR2

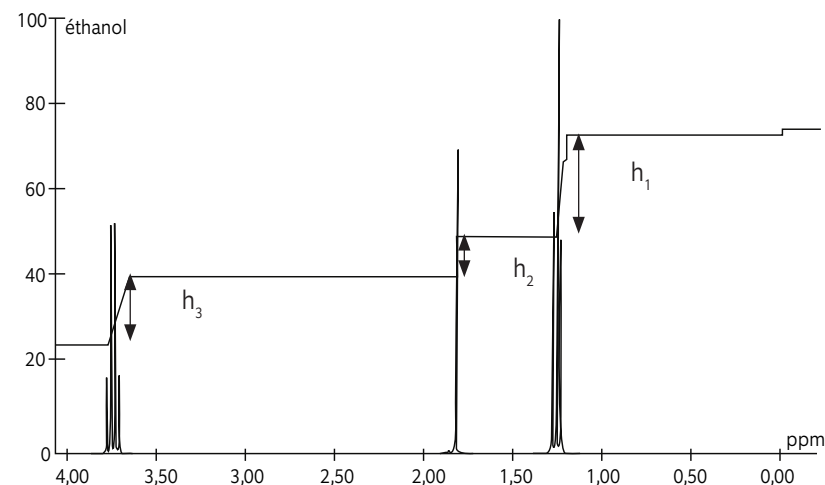


<http://www.sciences-edu.net>

Document 2c : Table de données pour la spectroscopie IR

Liaison	C – C	C – O	C = O (carbonyle)	C – H	O – H
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000-1250	1050-1450	1650-1740	2800-3000	3200-3700

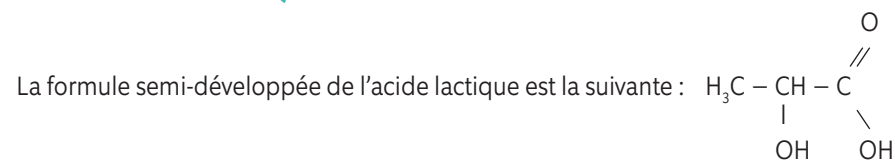
Document 3 : Spectre de RMN de l'éthanol



1. Le document 1 évoque les molécules d'éthanol et d'éthanal : représenter en formule semi-développée de ces deux molécules et encadrer leurs fonctions caractéristiques.
2. Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanol ? À quelle famille appartient cette molécule ?
3. Quel est le nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanal ? À quelle famille appartient cette molécule ?
4. En utilisant les données spectroscopiques du document 2, associer chaque spectre infrarouge (IR) à la molécule correspondante en justifiant.
5. Le document 3 présente le spectre RMN de l'éthanol. En utilisant la courbe d'intégration, calculer les rapports h_1 / h_2 et h_3 / h_2 .
6. Utiliser les rapports calculés pour associer aux trois massifs du spectre, les groupes de protons équivalents de l'éthanol.
7. Le massif de pics situé au déplacement chimique 1,25 ppm se présente sous la forme d'un triplet. En utilisant la règle des (n+1)-uplets, justifier cette multiplicité en évoquant le nombre d'atomes d'hydrogène voisins.

Liban 2013

Exercice IV. ACIDE LACTIQUE



1. Étude de la molécule d'acide lactique

1.1. Donner la formule topologique de cet acide.

1.2. Entourer sur la représentation précédente les groupes caractéristiques présents dans la molécule et les nommer.

1.3. Justifier la chiralité de la molécule d'acide lactique et représenter ses stéréoisomères. Préciser le type de stéréoisomérisation.

2. Analyse spectroscopique

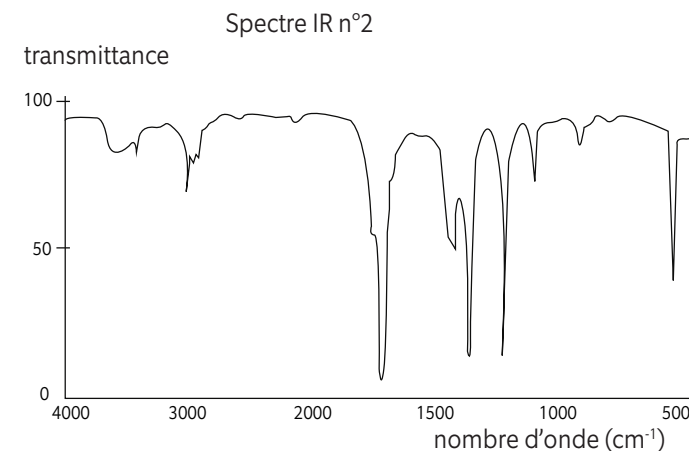
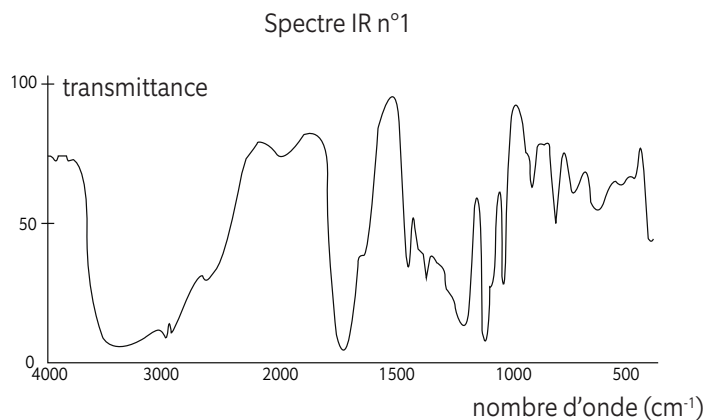
2.1. Parmi les spectres IR proposés dans le document ci-après, choisir, en justifiant, celui correspondant à l'acide lactique.

2.2. Prévoir, en justifiant la réponse, le nombre de signaux présents dans le spectre RMN de l'acide lactique ainsi que leur multiplicité.

Donnée : bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	C–C	C=O	O–H (acide carboxylique)	C–H	O–H (alcool)
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000 - 1250	1700 - 1800	2500 - 3200	2800 - 3000	3200 - 3700

Document 1 : Spectres IR



Amérique du Nord 2014

EXERCICE V : LA SYNTHÈSE DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

Le méthacrylate de méthyle, noté MAM, est une espèce chimique employée pour produire le polyméthacrylate de méthyle dont les marques commerciales les plus connues sont l'altuglasTM et le plexiglasTM.

La plupart des procédés de fabrication du MAM générant des inconvénients, les laboratoires recherchent des voies alternatives.

Le but de l'exercice est de comparer certains procédés de la synthèse du MAM.

Les parties 1 et 2 de l'exercice sont indépendantes.

Données :

• Électronégativité de quelques atomes :

C	O	H
2,5	3,5	2,2

• Table de données pour la spectroscopie IR :

Liaison	C _{tri} –H	C _{tet} –H	C=O _{ester}	C=O _{cétone}	C=C	C _{tet} –O
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3000 - 3100	2800 - 3000	1700 - 1740	1650 - 1730	1625 - 1685	1050 - 1450

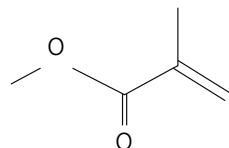
• Table de données pour la spectroscopie RMN :

Type de proton	δ (en ppm)
$\text{CH}_3 - \text{C}$	0,9
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}$	2,0
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$	3,7
$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}$	1,5
$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{R}$	2,2
$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$	4,1

• Masses molaires exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

O_2	dioxygène	32,0
CH_3COCH_3	propanone	58,0
HCN	cyanure d'hydrogène	27,0
MAM	méthacrylate de méthyle	100,0
CH_3OH	méthanol	32,0
HCOOCH_3	méthanoate de méthyle	60,0
HCONH_2	méthanamide	45,0
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	isobutène	56,0

1. La molécule de méthacrylate de méthyle ou MAM
La formule topologique du MAM est représentée ci-contre :



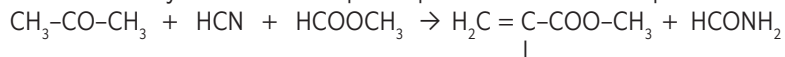
1.1. Écrire la formule semi-développée de cette molécule en entourant son groupe caractéristique et nommer la famille chimique associée.

1.2. Cette molécule possède-t-elle des stéréoisomères ? Justifier.

2. Synthèse du MAM par le procédé MGC (Mitsubishi Gas Chemicals)

Document 1 : Synthèse du MAM par le procédé MGC (Mitsubishi Gas Chemicals)

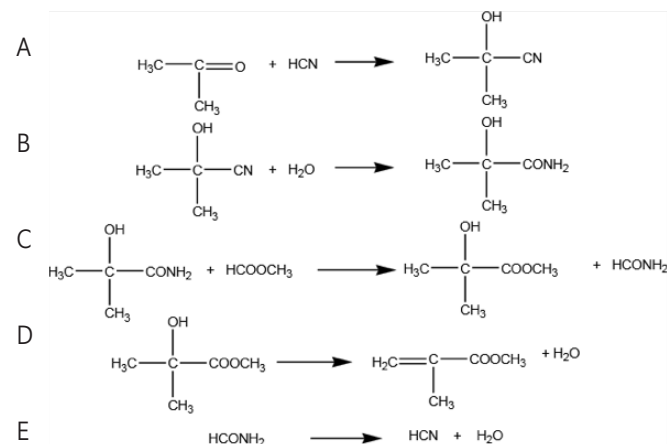
Le bilan de la synthèse du MAM par ce procédé est modélisé par :



propanone cyanure d'hydrogène méthanoate de méthyle MAM méthanamide

Le procédé de synthèse comporte quatre réactions successives A, B, C, D, correspondant à la synthèse du MAM et une réaction E de régénération du cyanure d'hydrogène à partir du méthanamide formé. Ces cinq réactions sont modélisées

par les équations de réactions écrites ci-dessous :



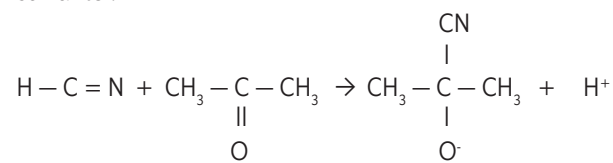
Les déshydratations qui conduisent au MAM et à l'acide cyanhydrique s'effectuent à 500°C.

L'acide cyanhydrique ainsi régénéré, peut à nouveau servir à la première étape.

D'après la thèse de Leïla ZAIR, Lille 1, 2003

2.1. Associer aux réactions A, C et D du processus une catégorie de réaction parmi les suivantes : élimination, addition ou substitution. Justifier.

2.2. Le mécanisme réactionnel de la réaction A du procédé MGC débute par l'étape suivante :



Recopier cette équation, ajouter les doublets libres manquants sur les différentes entités en présence (molécules et ions) et représenter les flèches courbes rendant compte de cette première étape du mécanisme.

Justifier précisément l'orientation de ces flèches.

2.3. Afin de vérifier que le procédé conduit aux produits attendus, on utilise la spectroscopie IR et RMN. Ces méthodes sont appliquées pour chacune des espèces suivantes : propanone, méthanoate de méthyle et MAM.

2.3.1. La spectroscopie IR permet-elle de différencier ces trois espèces ? Justifier.

2.3.2. La spectroscopie RMN permet-elle de les différencier ? Justifier avec l'allure des spectres obtenus.

2.3.3. En quoi l'une, l'autre, ou les deux spectroscopies apporte(nt)-elle(s) des

informations permettant de valider le procédé ?

2.4. Déterminer, en supposant que les réactions chimiques sont totales, la masse de chaque réactif nécessaire à la production d'une tonne de MAM.

3. Synthèse du MAM et respect de l'environnement

Document 2 : Principes de la « chimie verte » publiés par Messieurs Anastas et Werner à la fin des années quatre-vingt-dix

- Prévention : produire moins de déchets plutôt qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
- Économie d'atomes : concevoir les synthèses dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
- Concevoir des méthodes pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.
- Minimiser les besoins énergétiques des procédés chimiques : mettre au point des méthodes de synthèse dans des conditions de température et de pression ambiantes.

D'après le site www.wikipédia.fr

Document 3 : Économie d'atomes

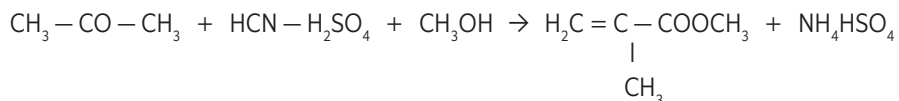
On appelle économie d'atomes, notée E_A , le rapport pondéré de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires des réactifs :

$$E_A = \frac{a \times M(\text{produit recherché})}{\sum b_i \times M_i(\text{réactif})} \quad \text{avec } a \text{ et } b_i \text{ les nombres stœchiométriques associés.}$$

Plus la valeur de E_A se rapproche de 1, plus le procédé est efficace en termes d'économie d'atomes et donc moins il génère de déchets.

Document 4 : Synthèse du MAM par le procédé ACH (acétone cyanhydrique)

La réaction chimique modélisant le bilan de la synthèse du MAM par le procédé ACH a pour équation :



Si ce procédé permet un rendement de 85 à 95%, on observe, pour chaque tonne de MAM produit, la production de 2200 kg d'hydrogénosulfate d'ammonium (NH_4HSO_4). Celui-ci peut être considéré comme un fertilisant bas de gamme mais il est, dans les faits, difficile à valoriser.

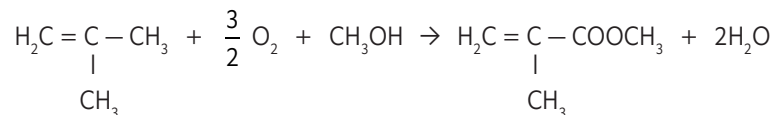
De plus, les nouvelles réglementations sur la protection de l'environnement ont interdit le transport des composés toxiques comme le cyanure d'hydrogène, et ont

obligé les producteurs à construire sur leur site des unités de production de cyanure d'hydrogène.

D'après la thèse de Leïla ZAIR, Lille 1, 2003

Document 5 : Synthèse du MAM par le procédé isobutène

La réaction chimique correspondant au bilan de la synthèse du MAM par la voie isobutène a pour équation :



Les deux premières étapes sont réalisées en phase gazeuse.

- L'isobutène est d'abord oxydé en acide carboxylique à une température comprise entre 290°C et 365°C. Cette étape est la plus efficace puisqu'elle atteint une conversion quasi-totale dès le premier passage (rendement : 88 à 92%) et présente une grande sélectivité.
- L'estérification a lieu dans un deuxième temps, entre 280°C et 306°C, avec un rendement de 76 à 80%.

D'après la thèse d'Hélène Degrand, Lille 1, 2005

3.1. Les économies d'atomes sont égales à 0,465 pour le procédé ACH et 0,690 pour le procédé MGC.

Déterminer la valeur de l'économie d'atomes pour le procédé isobutène.

Commenter le résultat obtenu.

3.2. Comparer, en une vingtaine de lignes maximum, les trois procédés (ACH, MGC et voie isobutène) et conclure si l'un d'eux peut être privilégié du point de vue du respect des principes de la chimie verte.

Remarque : Le candidat est évalué sur ses capacités à s'appropriier et à analyser les documents, à faire preuve d'esprit critique quant à leurs contenus. Une attention particulière sera portée sur la qualité de la rédaction.

L'une des propriétés pharmacologiques de l'aspirine est d'être un fluidifiant du sang. C'est pourquoi l'aspirine peut être utilisée de manière préventive pour diminuer le risque de formation de caillots sanguins responsables des accidents vasculaires cérébraux (AVC).

L'aspirine est alors prescrite à faible dose : 75 à 150 mg/jour.

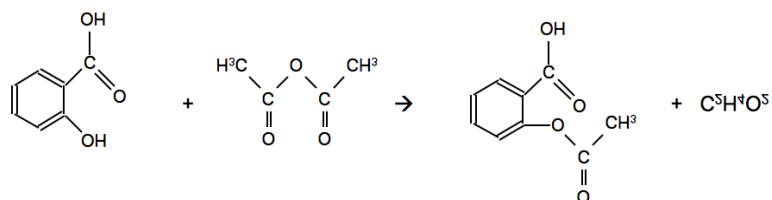
Données :

Nom	Formule de la molécule	Propriétés
Anhydride éthanoïque (ou acétique)		<ul style="list-style-type: none"> • Masse molaire : 102 g.mol⁻¹ • Masse volumique : $\mu = 1,082 \text{ kg.L}^{-1}$ • Liquide incolore d'odeur piquante • Température d'ébullition sous pression normale : 136,4°C • Soluble dans l'eau et l'éthanol
Acide salicylique		<ul style="list-style-type: none"> • Masse molaire : 138 g.mol⁻¹ • Solide blanc • Température de fusion 159°C • Peu soluble dans l'eau à froid, soluble à chaud. • Très soluble dans l'alcool et l'éther.
Aspirine		<ul style="list-style-type: none"> • Masse molaire : 180 g.mol⁻¹ • Solide blanc, se décompose à la chaleur à partir de 128 °C • Solubilité dans l'eau : 3,3 g.L⁻¹ à 25°C • Très soluble dans l'éthanol

Les parties 1, 2, 3, 4 de l'exercice sont indépendantes.

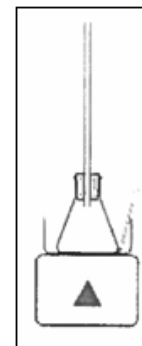
1. Synthèse de l'aspirine

L'aspirine peut être synthétisée à partir d'acide salicylique et d'anhydride éthanoïque. L'équation de la réaction est :



La chromatographie sur couche mince (CCM) est l'une des techniques qui permet de

contrôler la réaction chimique.



Protocole :

- Préparer un bain marie à la température de 70 °C ;
- Dans un erlenmeyer, bien sec, sous hotte, introduire :
 - 10,0 g d'acide salicylique ;
 - 14,0 mL d'anhydride éthanoïque ;
 - quelques grains de pierre ponce.
- Réaliser un premier prélèvement du milieu réactionnel en vue d'une analyse sur CCM ;
- Adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer ;
- À la date $t = 0$, placer l'erlenmeyer dans le bain-marie ;
- Laisser réagir pendant une vingtaine de minutes tout en réalisant quatre nouveaux prélèvements du milieu réactionnel toutes les

quatre minutes.

1.1. Obtention de l'aspirine :

1.1.1. Montrer que l'anhydride éthanoïque est introduit en excès.

1.1.2. Calculer la masse attendue d'aspirine lors de cette synthèse.

1.2. Suivi par chromatographie :

1.2.1. Proposer un protocole expérimental pour réaliser les différentes chromatographies afin, notamment, de s'assurer de la formation de l'aspirine. La liste du matériel et des produits disponibles est proposée dans le document 1 ci-dessous.

Document 1 : matériel disponible pour effectuer la chromatographie.

Plaques pour CCM – capillaires – éluant – cuve à chromatographie – aspirine pur du commerce dissous dans un solvant – acide salicylique pur dissous dans un solvant – lampe UV ou solution de permanganate de potassium.

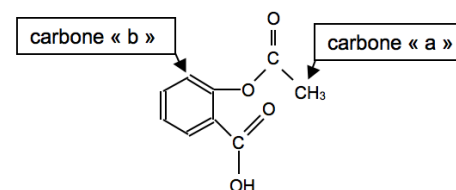
1.2.2. Quelles particularités doit présenter le chromatogramme obtenu avec le dernier prélèvement, en admettant que le système réactionnel est alors dans son état final ?

2. Analyse spectrale des espèces chimiques intervenant dans la synthèse de l'aspirine

2.1. Spectre RMN de la molécule d'aspirine.

2.1.1. Recopier la formule de la molécule d'aspirine et identifier les deux groupes caractéristiques dans cette molécule. Les nommer.

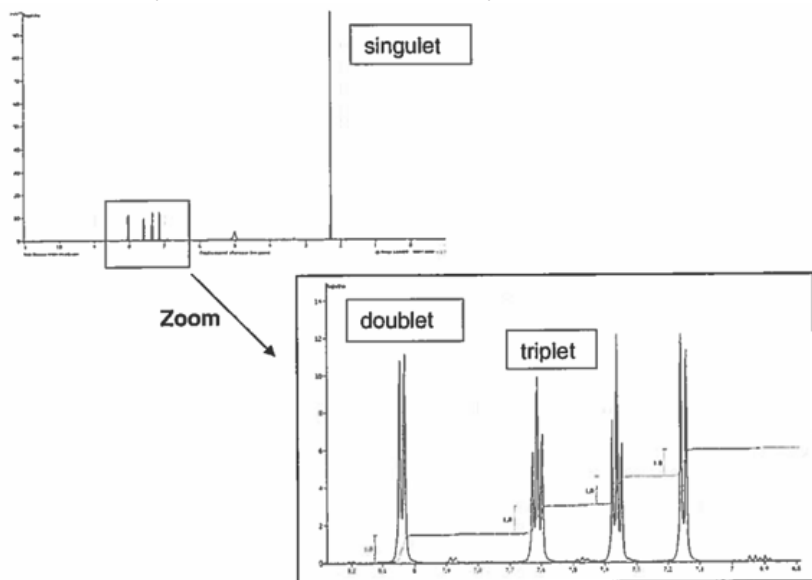
2.1.2. Deux carbone particuliers sont repérés par les lettres « a » et « b » dans la formule de la molécule d'aspirine reproduite ci-dessous :



Expliquer pourquoi les atomes d'hydrogène liés au carbone « a » correspondent au singulet du spectre RMN de la molécule d'aspirine reproduit dans le document 2 ci-après.

Justifier de même que le doublet de ce spectre RMN correspond à l'atome d'hydrogène lié au carbone « b ».

Document 2 : spectre RMN de la molécule d'aspirine



2.2. Spectre IR de la molécule d'acide éthanóique.

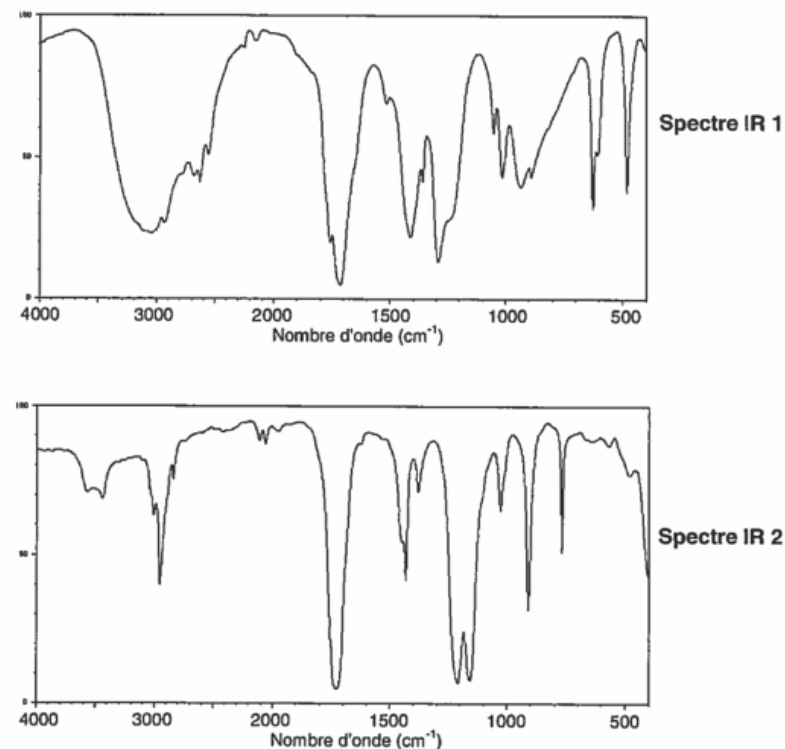
L'autre produit issu de la synthèse de l'aspirine est l'acide éthanóique de formule brute $C_2H_4O_2$.

2.2.1. Donner la formule semi-développée de l'acide éthanóique et du méthanoate de méthyle qui est un isomère de l'acide éthanóique.

2.2.2. Les spectres infrarouges de ces deux espèces chimiques sont regroupés dans le document 3 ci-dessous. Une table de données de spectroscopie infrarouge est également fournie (document 4).

Identifier celui qui appartient à l'acide éthanóique en justifiant.

Document 3 : spectres IR de l'acide éthanóique et du méthanoate de méthyle.



Document 4 : table de données pour la spectroscopie IR.

famille	liaison	nombres d'onde (cm ⁻¹)
cétone	C = O	1705 - 1725
aldéhyde	C _{tri} - H	2700 - 2900
	C = O	1720 - 1740
acide carboxylique	O - H	2500 - 3200
	C = O	1740 - 1800
ester	C = O	1730 - 1750
alcool	O - H _{lié}	3200 - 3450
	O - H _{libre}	3600 - 3700

3. Dosage d'un sachet d'aspirine

L'étiquette d'un sachet d'aspirine prescrit au titre de la prévention des AVC porte la mention : « Teneur en aspirine : 100 mg »

Un élève se propose de vérifier la teneur en aspirine, notée HA, de ce sachet.

Pour cela, il prépare une solution S en introduisant l'aspirine contenue dans le sachet

dans une fiole jaugée, puis en ajoutant de l'eau distillée pour obtenir une solution de volume 500,0 mL.

Il prélève ensuite un volume $V_A = (100,0 \pm 0,1)$ mL de cette solution S qu'il dose avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) de concentration molaire

$c_B = (1,00 \pm 0,02) \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ en présence de phénolphtaléine. Le volume V_E de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence est $V_E = 10,7 \pm 0,1$ mL.

3.1. Écrire l'équation de la réaction acido-basique support de ce dosage.

3.2. Déterminer la masse m_{exp} d'aspirine ainsi déterminée.

3.3. Déterminer l'incertitude relative $\frac{\Delta m_{\text{exp}}}{m_{\text{exp}}}$ dont on admet que, dans les conditions

de l'expérience, la valeur est donnée par la relation :

$$\left(\frac{\Delta m_{\text{exp}}}{m_{\text{exp}}}\right)^2 = \left(\frac{\Delta V_E}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_B}{c_B}\right)^2$$

En déduire un encadrement de la masse m_{exp} obtenue par l'élève.

3.4. L'encadrement obtenu à la question précédente est-il en accord avec la mention portée sur le sachet d'aspirine ? Proposer une explication à l'écart éventuellement observé.

4. Autre forme de l'aspirine, moins agressive pour l'estomac

L'aspirine ou (acide acétylsalicylique) possède une base conjuguée, l'ion acétylsalicylate. Le pKa du couple acide/base ainsi constitué est égal à 3,5.

4.1. Lors de la digestion, le pH de l'estomac est voisin de 2. Quelle est la forme prédominante du couple aspirine/ion acétylsalicylate dans l'estomac ?

Justifier.

4.2. Quand l'aspirine reste trop longtemps sous cette forme prédominante dans l'estomac, elle y provoque des lésions gastriques. C'est pourquoi on trouve dans le commerce des formulations différentes, moins agressives pour la paroi de l'estomac, comme la catalgine.

Catalgine (acétylsalicylate de sodium)

- Le médicament est soluble dans l'eau et l'ingestion est facilitée.

- Dans l'estomac, dont le pH est très acide, les ions acétylsalicylate réagissent avec les ions H_3O^+ pour redonner de l'aspirine moléculaire qui précipite. Ce précipité, obtenu sous forme de grains microscopiques, est plus facilement assimilable.

4.2.1. Écrire la formule semi-développée de l'ion acétylsalicylate.

4.2.2. Expliquer pourquoi la catalgine est soluble dans l'eau.

4.2.3. Donner l'équation de la réaction se produisant dans l'estomac après ingestion de la catalgine.

Extrait BAC 2014 Amérique du sud

LA RMN EN ARCHÉOLOGIE

Dans une vieille cave, un collectionneur d'objets anciens trouve une cruche en grès hermétiquement fermée contenant encore un liquide. Il s'agit d'une cruche anglaise datant de la première guerre mondiale qui pouvait contenir du lait, de l'eau, de la bière ou du rhum. Étant très curieux de nature, il décide de faire appel à un ami scientifique afin de découvrir la nature du liquide contenu dans ce récipient.

Celui-ci décide de réaliser une distillation fractionnée du liquide et réussit à isoler trois substances. Après purification, il procède à une étude par spectroscopie RMN et obtient trois spectres exploitables.

Les résultats de ces analyses ainsi que quelques données sont présentés dans les documents ci-après.

L'objectif de l'exercice est donc de trouver quelle pourrait être la nature du liquide stocké dans cette cruche.



Document 1. Quelques espèces chimiques que l'on trouve dans les boissons

- Lait : eau, lactose, acide lactique.
- Bière : eau, éthanol, glucose, acide citrique, acide pyruvique.
- Rhum : eau, éthanol, acide éthanóique, acide propanoïque, acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque, acide palmitique.

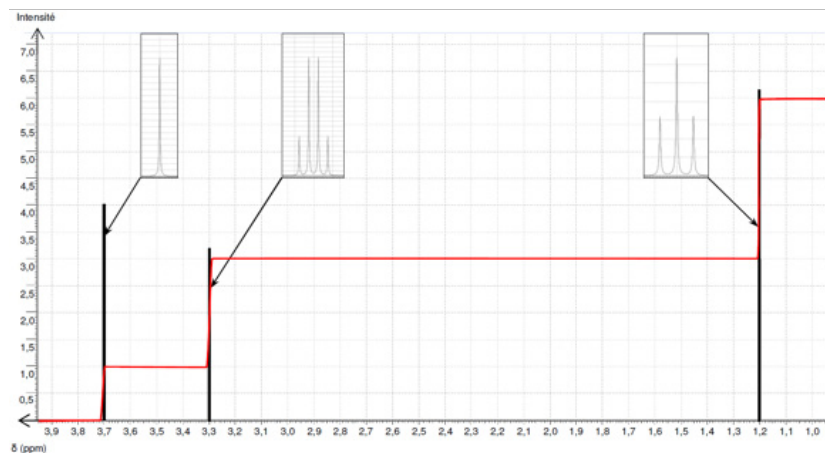
Représentation de quelques molécules :

Lactose 	Acide lactique 	Glucose
Acide citrique 	Acide pyruvique 	Acide palmitique

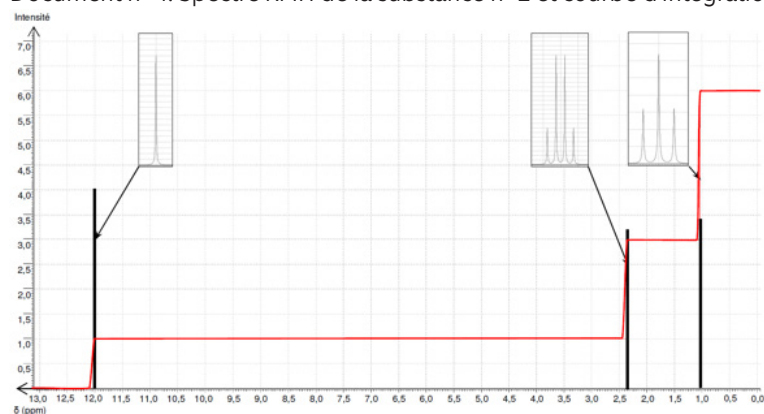
Document 2. Tableau de quelques déplacements chimiques

Type de proton	δ en ppm
R_3CH	0,5 – 1,5
R-OH	0,7 – 5,5
$>\text{CH-C=O}$	2,0 – 2,7
$>\text{CH-O-}$	3,5 – 5,2
$-\text{CH=C}<$	4,5 – 6,5
R-CH=O	9,5 – 11,0
R-COOH	10,5 – 12,5

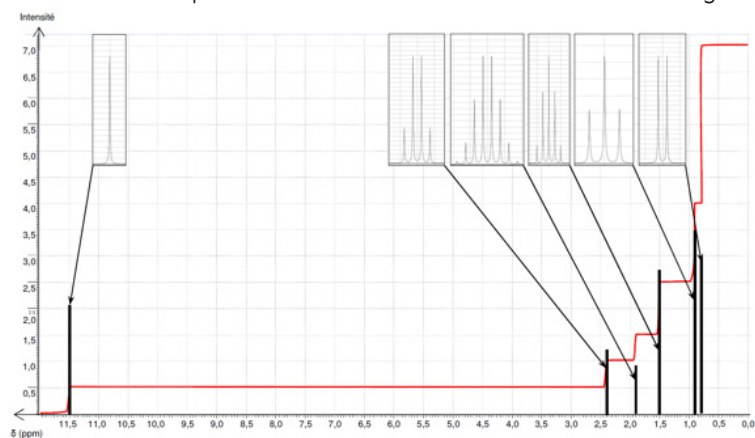
Document 3. Spectre RMN de la substance n° 1 et courbe d'intégration



Document n° 4. Spectre RMN de la substance n° 2 et courbe d'intégration



Document n° 5. Spectre RMN de la substance n° 3 et courbe d'intégration



1. Question préalable

Sur le tableau de l'annexe, indiquer par une croix si les propositions indiquées sont vraies ou fausses et préciser, le cas échéant, le numéro du document qui permet éventuellement de choisir la réponse.

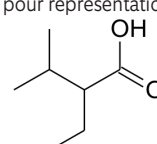
2. Analyse et synthèse de documents

À partir de tous les documents fournis et de vos connaissances personnelles, identifier quelle peut être la boisson présente dans cette cruche en justifiant clairement la démarche suivie.

Remarques : Le candidat est invité à noter ses pistes de recherche.

Le candidat est évalué sur ses capacités à analyser les documents, à faire preuve d'un esprit critique sur leurs contenus, ainsi que sur la qualité de sa rédaction et de son argumentation scientifique.

ANNEXE

Propositions	Réponses	Si votre réponse s'appuie sur les données d'un ou de plusieurs documents, indiquer ici son (ou leur) numéro(s)
1. La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.	Vrai / Faux	
2. Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons (b) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.	Vrai / Faux	
3. La substance n°2 peut être de l'éthanol.	Vrai / Faux	
4. La molécule d'acide 2-éthyl-3-méthylbutanoïque a pour représentation topologique : 	Vrai σ Faux σ	
5. L'acide pyruvique présente 4 protons équivalents.	Vrai σ Faux σ	

Lorsque des pommes mûrissent, leurs membranes cellulaires s'oxydent, engendrant la dégradation des acides gras à longues chaînes qu'elles contiennent. Il en résulte la formation de deux molécules A et B représentées ci-dessous. Ces deux espèces chimiques, dont les concentrations augmentent lors du mûrissement des pommes, ont la propriété de masquer la saveur caractéristique du fruit non mûr.



Les molécules A et B présentent les formules semi-développées suivantes :

Données :

- Températures d'ébullition sous une pression de 1 bar :

Composé	Molécule A	Stéréoisomère B ₁ de B	Stéréoisomère B ₂ de B
Température d'ébullition sous une pression de 1 bar (en °C)	142	133	133

- Solubilités dans différents solvants :

	Eau à 20 °C	Eau salée saturée à 20 °C	Eau à 0 °C
Molécule A	≈ 2 g.L ⁻¹	≈ 0,5 g.L ⁻¹	≈ 1,0 g.L ⁻¹
3-méthylbutan-1-ol	faible	très faible	très faible
Acide éthanoïque	très forte	très forte	très forte

- Densités par rapport à l'eau à 20 °C et masses molaires en g.mol⁻¹ :

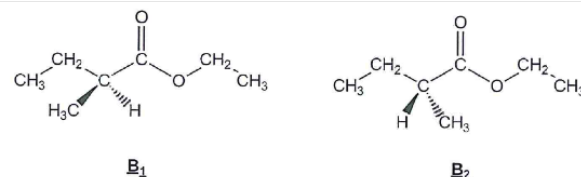
	Molécule A	3-méthylbutan-1-ol	Acide éthanoïque	Eau salée saturée
Densité	0,87	0,81	1,05	1,20
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	130	88	60	

- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$
- pKa à 20 °C des couples : $\text{CO}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$: 6,4 ; $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$: 4,8
- L'acide sulfurique est un diacide fort.

Partie A : Identification des molécules A et B

- Propriétés des molécules A et B.

- 1.1. Donner le nom de la fonction chimique présente dans les deux molécules A et B.
- 1.2. Parmi les molécules A et B, l'une se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle. Laquelle ? Justifier.
- 1.3. Préciser la formule brute des composés A et B. En déduire par quelle relation les molécules A et B sont liées.
- 1.4. La molécule A présente-t-elle un (ou des) carbones asymétriques ? Si oui, le (ou les) matérialiser sur votre copie à l'aide d'un astérisque (*).
- 1.5. Le composé B présente deux stéréoisomères B₁ et B₂ dessinés ci-dessous.



Donner le nom du type de stéréoisomérisation de configuration qui lie les composés B₁ et B₂. Justifier.

- Séparation des molécules A, B₁ et B₂ par distillation fractionnée.

On souhaite séparer par distillation fractionnée un mélange de composés B₁, B₂ et A.

- 2.1. Annoter le schéma de distillation fractionnée en ANNEXE.
- 2.2. À l'aide des données, dire si une séparation est possible. En cas d'affirmation, préciser, en justifiant, quel est l'ordre dans lequel on recueille les composés dans le distillat.
3. Identification des molécules A et B à l'aide de la spectroscopie RMN du proton 1H. On donne en ANNEXE deux spectres RMN du proton 1H correspondant aux molécules A et B.
- 3.1. Noter dans les tableaux donnés en ANNEXE la multiplicité des hydrogènes proches des groupements -COO- des molécules A et B.
- 3.2. Associer alors les spectres 1 et 2 aux molécules A et B.

Partie B : Synthèse de la molécule A

- Analyse du protocole.

- Introduction des réactifs et chauffage :
- Introduire dans un ballon 20,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol, puis 30,0 mL d'acide éthanoïque pur et environ 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Ajouter trois grains de pierre ponce.
- Adapter le réfrigérant à boules et chauffer à reflux pendant 30 minutes.
- Extraction de la molécule A :
- Après refroidissement, verser dans le ballon environ 50 mL d'une solution froide et saturée de chlorure de sodium et transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.

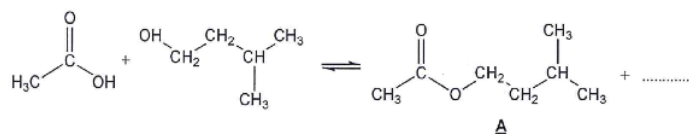
- Agiter, décarter, éliminer la phase aqueuse.
- Ajouter environ 50 mL d'une solution à 5 % d'hydrogencarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$).

Agiter l'ampoule jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Décarter. Éliminer alors la phase aqueuse.

- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer, y ajouter une spatule de sulfate de magnésium anhydre.

- Agiter puis filtrer sur éprouvette graduée. On obtient un volume $V = 18,1$ mL de la molécule A.

1.1. Donner le nom et la formule du produit manquant dans l'équation :



1.2. Pour que la réaction se déroule en un temps relativement court, la présence de l'acide sulfurique est impérative. Sachant que l'acide sulfurique n'intervient pas dans le bilan réactionnel, déduire son rôle.

1.3. En utilisant les données, expliquer pourquoi on ajoute de l'eau salée (et non de l'eau) et pourquoi l'eau salée doit être froide.

1.4. Lors de la première décantation, dans quelle phase (organique ou aqueuse) se trouvent essentiellement la molécule A, l'eau, les ions, le 3-méthylbutan-1-ol (qui n'a pas réagi) et l'acide éthanoïque (en excès) ? Quelle est la phase située au-dessus ? Justifier.

1.5. Préciser la nature de l'effervescence observée lors de l'ajout de l'hydrogencarbonate de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$). Écrire l'équation de la réaction acido-basique mise en jeu.

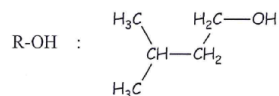
2. Calcul du rendement :

2.1. Calculer les quantités de matière de 3-méthylbutan-1-ol et d'acide éthanoïque introduites dans le ballon.

2.2. En déduire le rendement r de la synthèse, défini comme le rapport entre la quantité de matière de produit A obtenu et la quantité de matière de réactif limitant.

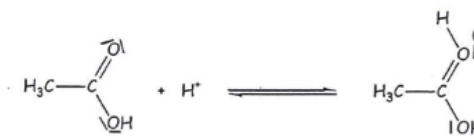
3. Étude du mécanisme de la réaction d'estérification.

Par souci de simplification on notera R-OH le 3-méthylbutan-1-ol :

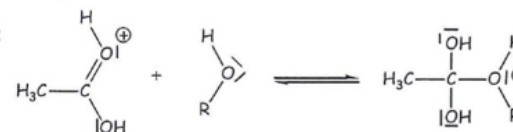


Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction d'estérification conduisant au composé A est proposé ci-dessous :

Étape 1 :



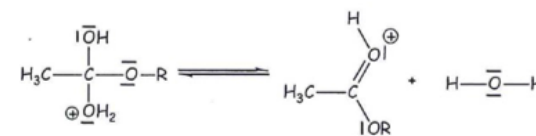
Étape 2 :



Étape 3 :



Étape 4 :



Étape 5 :



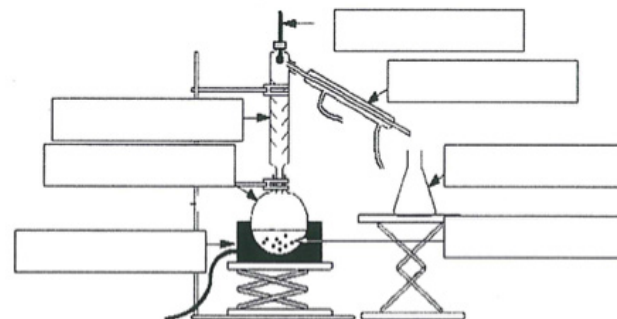
3.1. Indiquer dans le tableau donné en ANNEXE le type de réactions correspondant aux étapes 2 et 4 du mécanisme.

3.2. Recopier l'étape 2 et dessiner les flèches courbes schématisant les transferts électroniques.

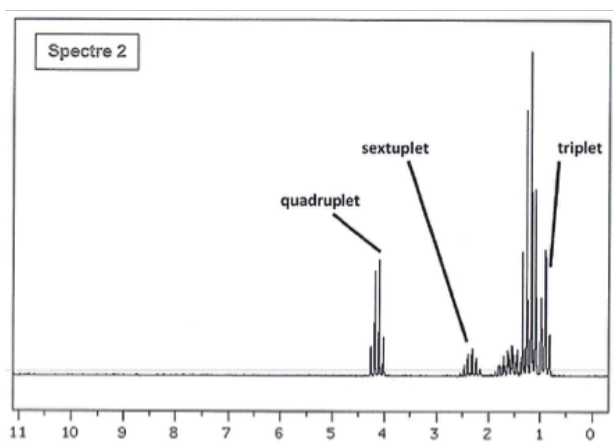
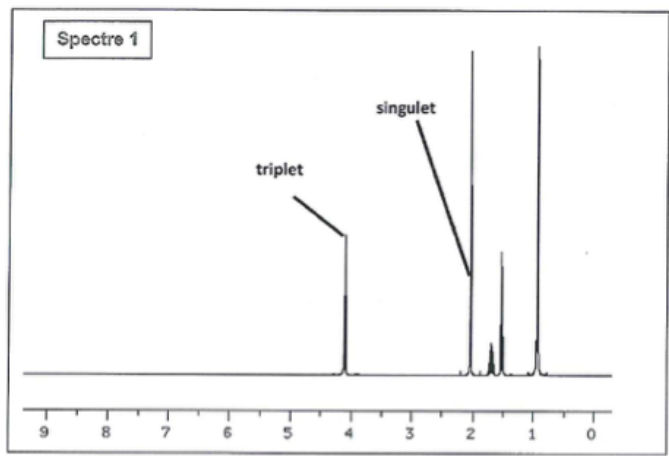
3.3. Comment le cation H^+ intervient-il dans le mécanisme ? Cette observation, confirme-t-elle la réponse de la question B.1.2. ?

ANNEXE

Montage de distillation fractionnée :



ANNEXE 2

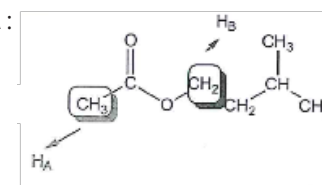


Données de RMN du proton ^1H : ordre de grandeur de déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène :

$-\text{CH}_2-\text{COOR}$: 2,4 $-\text{CH}-\text{COOR}$: 2,4 – 2,7 $-\text{CH}_2-\text{OCOR}$: 4,0 – 4,5 $-\text{CH}-\text{OCOR}$: 4,8

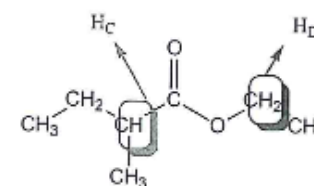
ANNEXE 3

Molécule A :



Hydrogène	Multiplicité
H_A	
H_B	

Molécule B :



Hydrogène	Multiplicité
H_C	
H_D	

ANNEXE 4

Cocher la bonne case :

	Substitution	Addition	Élimination
Étape 2			
Étape 4			

Les vibrations des liaisons de valence sont à l'origine des spectres d'absorption dans l'infrarouge proche. Une molécule absorbe de façon intense les ondes électromagnétiques dont la fréquence est proche d'une valeur appelée « fréquence propre de vibration » de la liaison covalente. Les atomes liés se mettent alors à vibrer autour de leur position d'équilibre.

Un modèle simple de la liaison chimique covalente qualifié de « modèle à oscillateur harmonique » (voir document 1) assimile la liaison entre deux atomes à une liaison solide-ressort.

1. Période propre d'un oscillateur harmonique

En laboratoire, on étudie un dispositif solide-ressort, schématisé dans les documents 2 et 3. Dans le référentiel du laboratoire, l'une des extrémités d'un ressort de raideur k est maintenue fixe.

L'autre extrémité est reliée à un solide de masse m . La masse oscille autour de sa position d'équilibre avec une période notée T , appelée « période propre ». Les données sont présentées dans les documents 2 et 3.

1.1. La période propre T_0 d'un oscillateur harmonique est-elle proportionnelle à la masse m du solide ? À la constante de raideur k du ressort ? Justifier.

1.2. Parmi les expressions proposées dans le tableau suivant, une seule est cohérente avec les observations expérimentales des documents 2 et 3. Déterminer laquelle en expliquant le raisonnement.

$$T_0 = m \times k \quad T_0 = 2\pi \times \frac{m}{k} \quad T_0 = 2\pi \times \sqrt{\frac{m}{k}} \quad T_0 = 2\pi \times \sqrt{\frac{1}{m \times k}}$$

2. Spectre infrarouge

On assimile la liaison covalente O-H à un oscillateur harmonique de constante de raideur

$k = 7,2 \times 10^2 \text{ N.m}^{-1}$ et de masse réduite m_r .

2.1. À l'aide du document 4, exprimer m_r en fonction de $m(\text{O})$, masse d'un atome d'oxygène, et $m(\text{H})$, masse d'un atome d'hydrogène.

2.2. En déduire que $m_r = \frac{M(\text{O}) \times M(\text{H})}{(M(\text{O}) + M(\text{H})) \times N_A}$. Calculer la valeur de m_r .

2.3. À l'aide des questions 1.2. et 2.2., montrer que la fréquence propre associée à cet oscillateur harmonique vaut $f_0 = 1,1 \times 10^{14} \text{ Hz}$.

2.4. En calculant la longueur d'onde dans le vide associée à f_0 et en supposant que le modèle précédent s'applique à la molécule d'eau, préciser à l'aide du document 5 s'il s'agit d'une vibration d'élongation ou d'une de vibration de déformation.

Données :

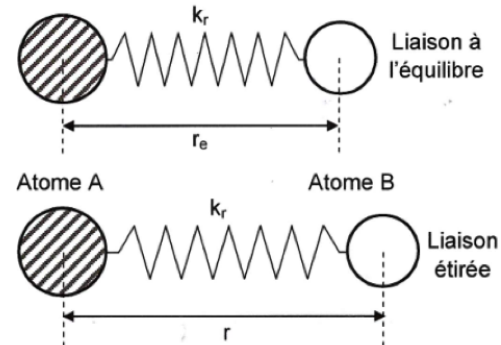
Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

DOCUMENTS

Document 1 : Approximation de l'oscillateur harmonique



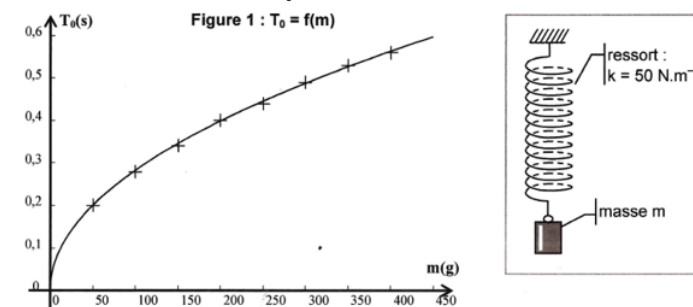
Une liaison peut être assimilée à un ressort de constante de raideur k_r et de longueur à l'équilibre r_e .

Document 2 : Étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de m

On étudie l'influence de la masse m du solide suspendu au ressort sur la période propre T_0 des oscillations. On utilise un ressort de constante de raideur $k = 50 \text{ N.m}^{-1}$ et on relève la période propre T_0 des oscillations pour différentes masses m :

m (g)	50	100	150	200	250	300	350	400
T_0 (s)	0,20	0,28	0,34	0,40	0,44	0,49	0,53	0,56

Puis on trace la courbe : $T_0 = f(m)$



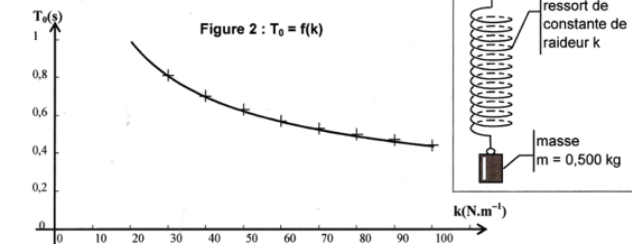
Document 3 : étude expérimentale du dispositif solide-ressort : influence de k

À l'aide du dispositif expérimental utilisé dans le document 2, on étudie ensuite

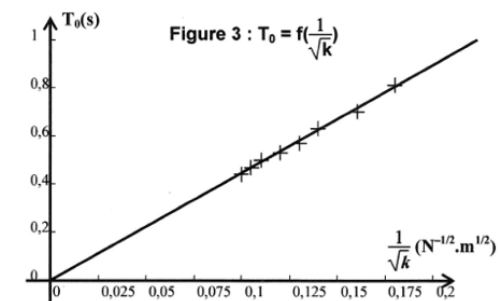
l'influence de la constante de raideur k du ressort sur la période propre T_0 des oscillations. Pour cela on utilise un solide de masse $m = 0,500$ kg et on relève la période propre T_0 des oscillations du dispositif solide-ressort pour différents ressorts de constantes de raideur k :

k ($N \cdot m^{-1}$)	30	40	50	60	70	80	90	100
T_0 (s)	0,81	0,70	0,63	0,57	0,53	0,50	0,47	0,44

On trace T_0 en fonction de k :



On trace à présent T_0 en fonction de $\frac{1}{\sqrt{k}}$:



Document 4 : Oscillateur solide-ressort

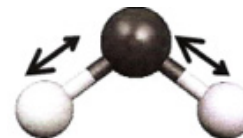
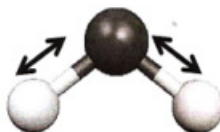
Un oscillateur lié, à chaque extrémité, à des masses m_A et m_B est équivalent à un oscillateur dont une extrémité est fixe et dont la masse m_r , dite masse réduite, fixée à

$$\text{l'extrémité du mobile est : } m_r = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} .$$

Document 5 : Spectre infrarouge de la vapeur d'eau

La molécule à l'état de vapeur absorbe du rayonnement, notamment dans l'infrarouge. Elle présente trois modes normaux de vibration, tous dans le domaine infrarouge proche :

un mode de vibration d'élongation (stretching) symétrique situé à 3652 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $2,74$ μm). Les deux liaisons s'allongent et se raccourcissent simultanément.



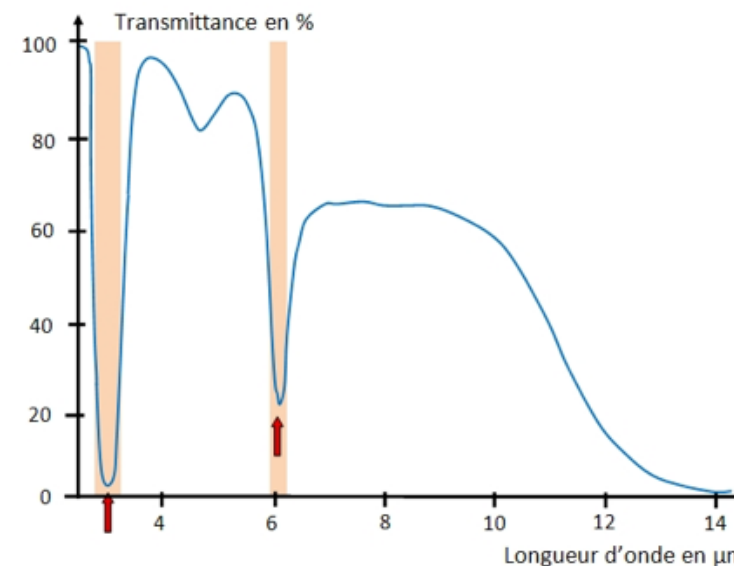
un mode de vibration d'élongation (stretching) antisymétrique situé à 3756 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $2,66$ μm).

Lorsqu'une liaison s'allonge, l'autre se raccourcit et vice-versa.



un mode de vibration de déformation (dit de cisaillement) situé à 1595 cm^{-1} (soit pour une longueur d'onde de $6,27$ μm).

L'angle entre les liaisons H-O-H oscille.



http://acces.ens-lyon.fr/acces/terre/eau/comprendre/eau_univers