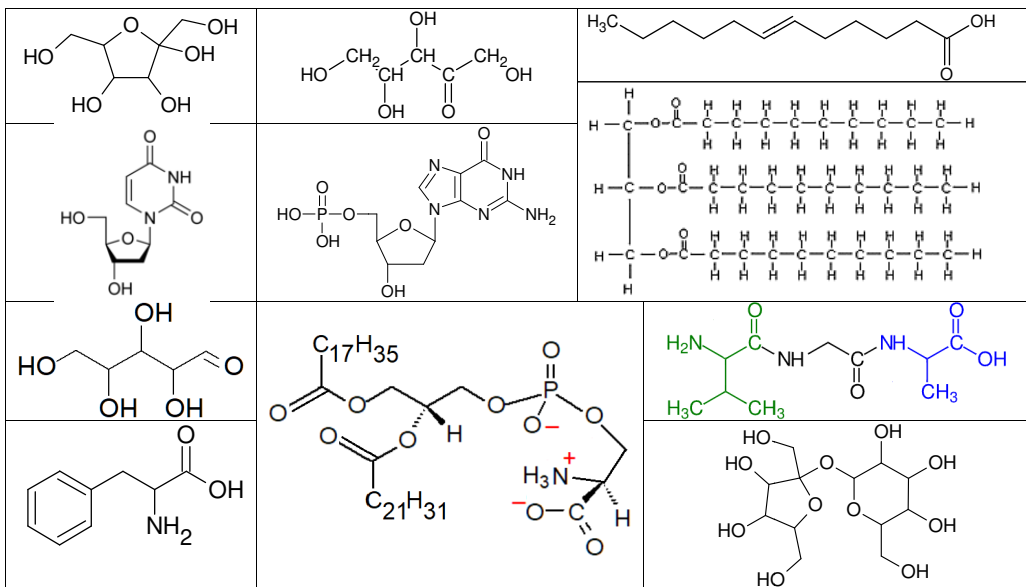


- Description et caractérisation des entités chimiques organiques -

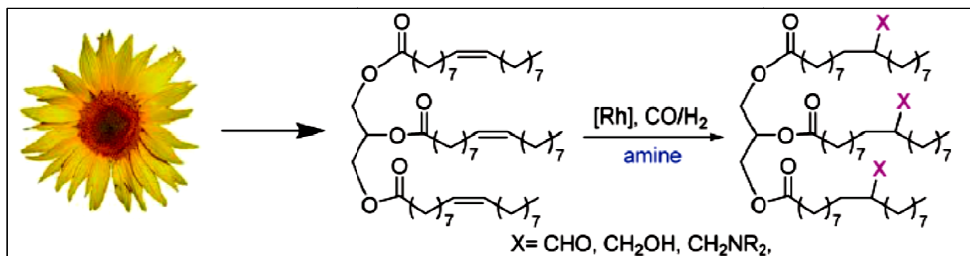
Exercice 01 :

Identifier la famille de la chimie du vivant à laquelle appartient chaque molécule :



Exercice 02 :

Une équipe de recherche en biochimie s'est intéressée à la transformation de produits oléagineux issus du végétal par catalyse au rhodium en exploitant la présence de doubles liaisons dans certaines familles de molécules.



Actualité chimique n°427-428 Mars/Avril 2018 p.35-36

- A quelle famille du vivant appartient la molécule extraite du végétal ?
- À partir de quelles molécules peut être synthétisée cette molécule ?
- Identifier les différents groupes caractéristiques présents dans la molécule extraite et dans les molécules de la question b.
- Le substituant X peut faire intervenir différents groupes caractéristiques : quels sont ces groupes caractéristiques d'après le document ?

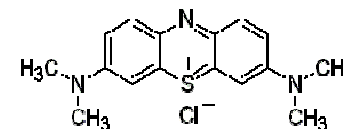
Exercice 3 : Etude d'un collyre

Document 1 : Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique qui fut synthétisé pour la première fois en 1876 par Heinrich Caro. Il a des applications très diverses comme par exemple l'utilisation en tant qu'antiseptique.

On en trouve aussi dans le collyre LAITER dont on donne un extrait de la notice :

BLEU DE METHYLENE

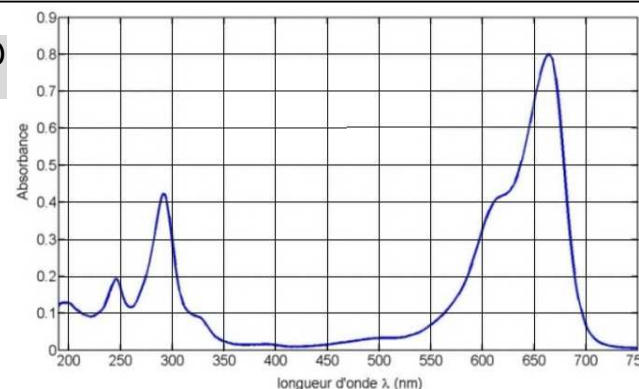


Principes actifs	Pour 100 mL
- Naphazoline nitrate	50 mg
- Méthylthioninium Chlorure	29 mg
Excipients	
- Eau purifiée, Sodium Chlorure	

⇒ Masse molaire du bleu de méthylène : $M(B) = 290 \text{ g.mol}^{-1}$

Document 2 : Spectre $A = f(\lambda)$ du bleu de méthylène

Le spectre ci-contre a été réalisé à partir d'une solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration molaire non précisée



Document 3 : Dosage par étalonnage

1- A partir d'une solution aqueuse S_0 de bleu de méthylène de concentration molaire en soluté apporté égale à $C_0 = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, préparer trois solutions filles de concentrations molaires respectives :

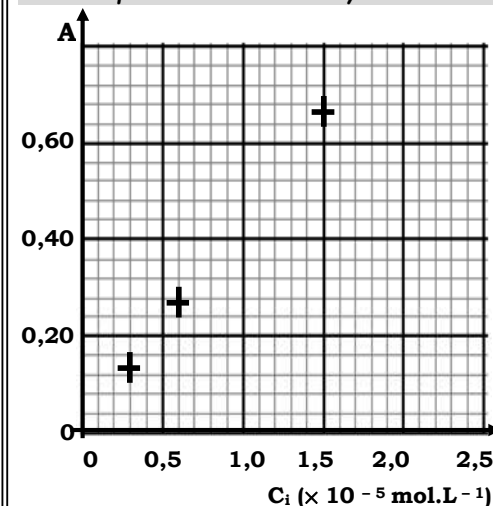
$$\begin{aligned} C_1 &= 0,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}, \\ C_2 &= 0,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}, \\ C_3 &= 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

2- Placer ces différentes solutions filles dans des cuves de spectrophotomètre.

3- Mesurer l'absorbance de chacune des solutions précédentes à une longueur d'onde convenablement choisie.

4- Tracer le graphique $A = f(C_i)$.

5- Diluer 100 fois le collyre LAITER puis mesurer l'absorbance de la solution S ainsi obtenue dans les mêmes conditions qu'à l'étape 2-. Noter A_s l'absorbance relevée.

Document 4 : Droite d'étalonnage $A = f(C_i)$ pour le bleu de méthylène

- Donner deux justifications scientifiques tirées des documents précédents pour expliquer pourquoi le bleu de méthylène est une espèce colorée.
- Le **Document 3** parle de « longueur d'onde convenablement choisie » : préciser la valeur de cette longueur d'onde pour travailler dans les meilleures conditions. Justifier.
- Choisir parmi le matériel suivant deux instruments de verrerie indispensables pour réaliser la dilution évoquée à l'étape 5- du protocole du **Document 3** :
 - Bêchers de 50 mL, 100 mL et 200 mL ;
 - Pipettes jaugées de 5,00 mL, 10,00 mL, 20,00 mL et 25,00 mL ;
 - Epruvettes graduées de 10 mL, 50 mL, 100 mL et 200 mL ;
 - Fioles jaugées de 50,0 mL, 100,0 mL, 200,0 mL, 250,0 mL, 500,0 mL et 1,00 L.
- L'absorbance A_S de la solution S préparée à l'étape 5- du **Document 3** vaut 0,44. En déduire par un raisonnement rigoureux et clairement rédigé si ce résultat est conforme aux informations portées sur l'étiquette du collyre LAITER.
NB : pour cette question, même si vous n'aboutissez pas, toute étape de raisonnement qui sera clairement rédigée (phrase explicative puis expression littérale puis calcul) sera valorisée

Exercice 4 : Vitamine A et β -carotène

On dispose des deux solutions suivantes :

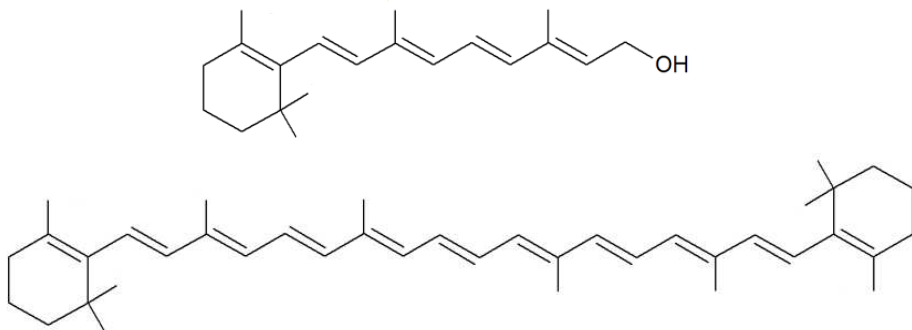
- **Solution S_A** : solution chloroformique de vitamine A à la concentration massique $C_m = 10 \text{ mg.L}^{-1}$;
- **Solution S_B** : solution chloroformique de β -carotène à la concentration massique $C_m = 10 \text{ mg.L}^{-1}$;

On mesure l'absorbance de ces solutions aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 328 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 458 \text{ nm}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

	S_A	S_B
$A(\lambda_1)$	1,550	0,340
$A(\lambda_2)$	0,000	2,200

Dans la suite, on notera A la vitamine A et B le β -carotène. D'autre part, on notera respectivement $\epsilon_{(A, \lambda_1)}$, $\epsilon_{(A, \lambda_2)}$, $\epsilon_{(B, \lambda_1)}$ et $\epsilon_{(B, \lambda_2)}$ les coefficients d'absorption massiques de l'espèce A à la longueur d'onde λ_1 , de l'espèce A à la longueur d'onde λ_2 , de l'espèce B à la longueur d'onde λ_1 et de l'espèce B à la longueur d'onde λ_2 .

- Identifier A et B parmi les formules topologiques ci-dessous.



- On note L l'épaisseur de la cuve du spectrophotomètre utilisée pour réaliser les mesures précédentes. Montrer que les résultats expérimentaux précédents permettent de déterminer la valeur des produits $\epsilon_{(A, \lambda_1)} \times L$, $\epsilon_{(A, \lambda_2)} \times L$, $\epsilon_{(B, \lambda_1)} \times L$ et $\epsilon_{(B, \lambda_2)} \times L$.

Un composé alimentaire liquide est constitué d'un mélange de vitamine A et de β -carotène. On veut déterminer la concentration massique C_{mA} et C_{mB} de chacun dans ce composé. Pour cela, on mesure l'absorbance de celui-ci aux mêmes longueurs d'onde que précédemment. On obtient : $A'(\lambda_1) = 0,530$ et $A'(\lambda_2) = 0,480$.

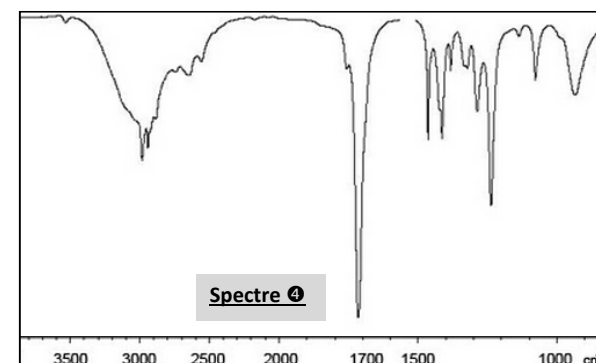
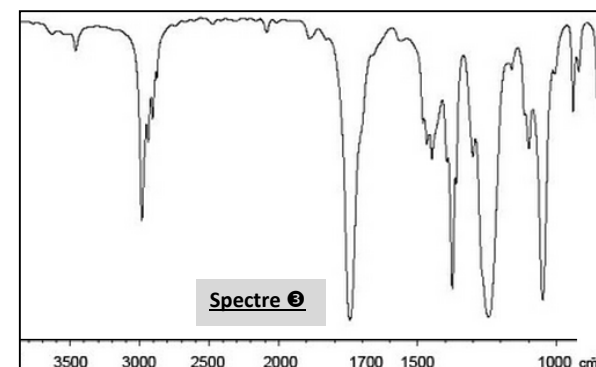
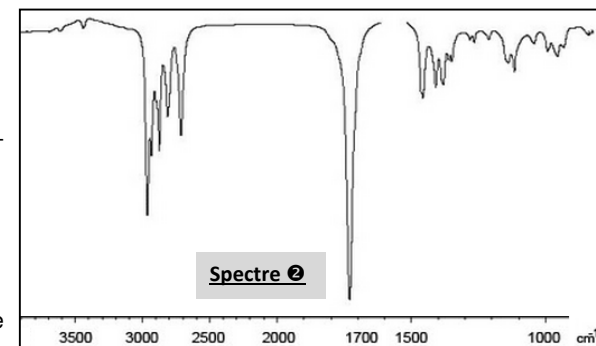
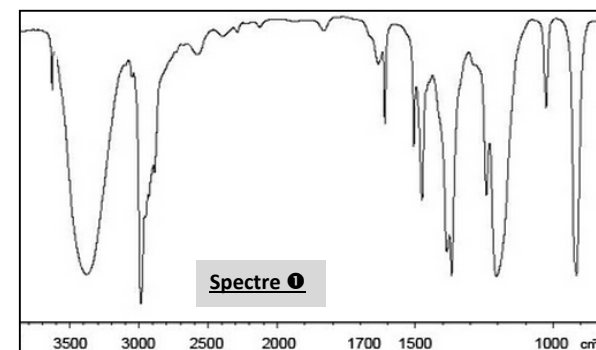
- En déduire la valeur des concentrations massiques C_{mA} et C_{mB} de A et de B dans le composé alimentaire.

Exercice 5 :

- Attribuer les 4 spectres infrarouges ci-contre aux molécules suivantes :

Butanal
Acide butanoïque
Butan-1-ol
Ethanoate d'éthyle

- Comment différencierait-on le spectre IR du butanal de celui de la butanone ?



Exercice 6 :



POINT METHODE : Nombre d'insaturations dans une molécule

Une molécule possède ***n* insaturations** s'il lui manque ***n* paires d'atomes d'hydrogènes** pour que ses atomes ne soient entourés que de liaisons simples et pour qu'il n'y ait pas de cycles dans la molécule.

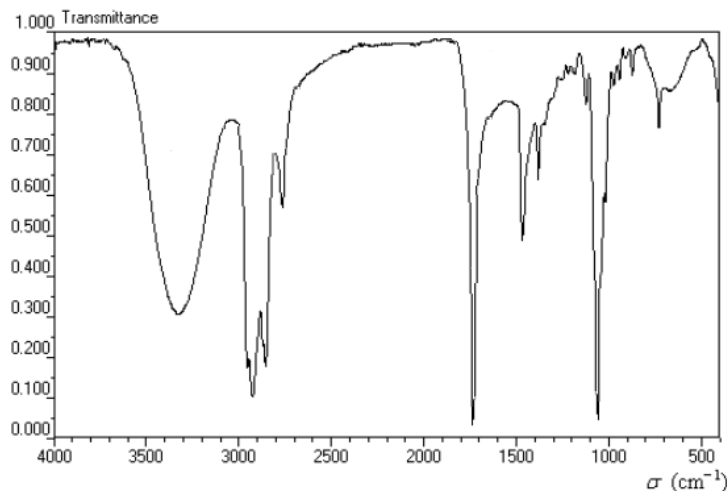
Une insaturation peut être causée par une liaison double ou par un cycle. Une liaison triple provoque quant à elle 2 insaturations.

Soit une molécule de formule brute A_xH_y , contenant ***y*** atomes d'hydrogène et ***x*** autres atomes.

- ❶ Aligner les ***x*** atomes autres que les hydrogènes et les relier par des liaisons simples.
- ❷ Compléter avec autant d'atomes d'hydrogène que nécessaire pour que les atomes A respectent la règle de l'octet (attention, certains atomes ont des doublets non liants !).
- ❸ Compter le nombre ***z*** d'atomes d'hydrogène dans la structure ainsi dessinée.
- ❹ Le nombre d'insaturations vaut $(z - y) / 2$.

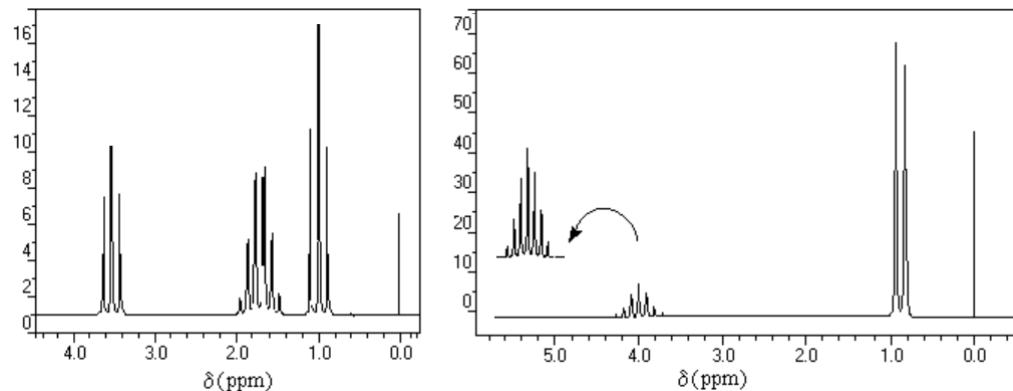
1) Déterminer le nombre d'insaturations d'une molécule de formule brute $C_4H_8O_2$ en appliquant la méthode énoncée dans le document.

2) Le spectre infrarouge de cette molécule est représenté ci-contre. Montrer que 5 molécules sont en accord avec celui-ci (donner la représentation et le nom de chacune).



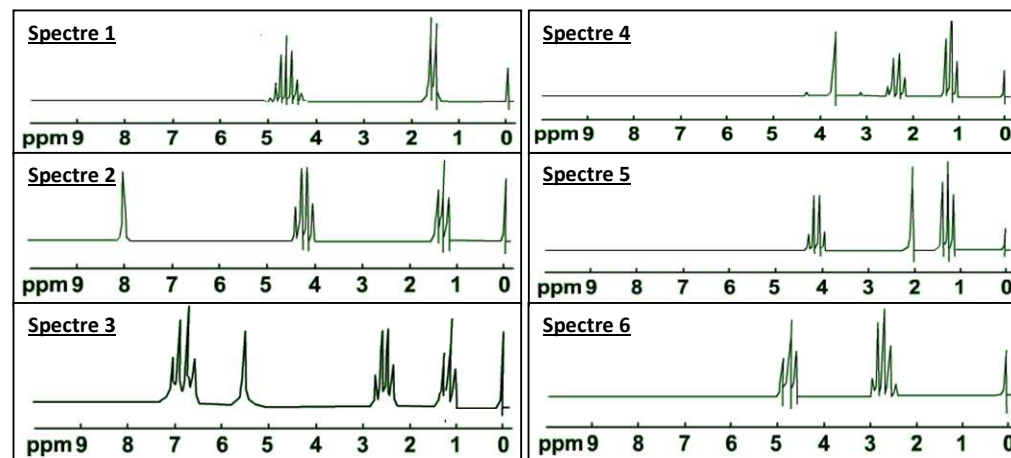
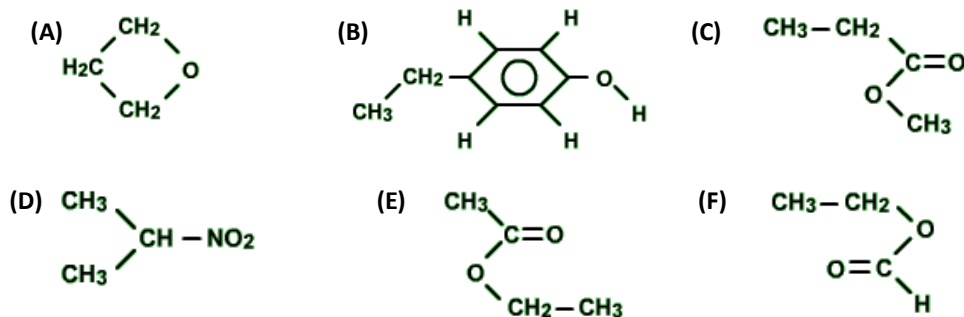
Exercice 7 :

- 1) Dessiner la formule semi-développée des 2 isomères de constitution du bromopropane.
- 2) Attribuer chaque spectre de RMN 1H ci-dessous à ces isomères.
- 3) Dessiner la courbe d'intégration sur ces deux spectres en prenant comme échelle 5 mm pour 1 H.



Exercice 8 :

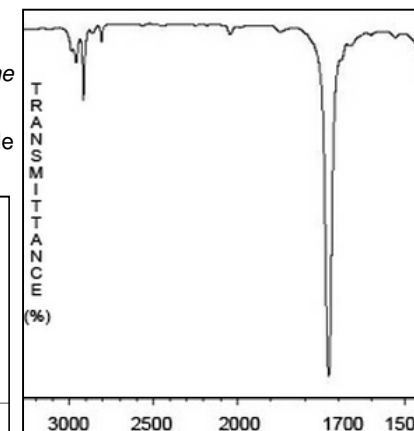
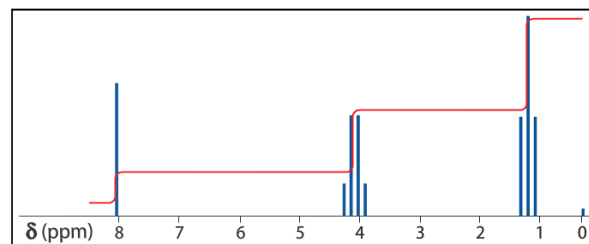
En s'aidant des tables de données pour lever d'éventuelles ambiguïtés, attribuer à chaque spectre de RMN 1H ci-dessous une des structures proposées.



Exercice 9 :

On réalise les spectres de RMN 1H et IR d'une molécule de formule brute $C_3H_6O_2$.

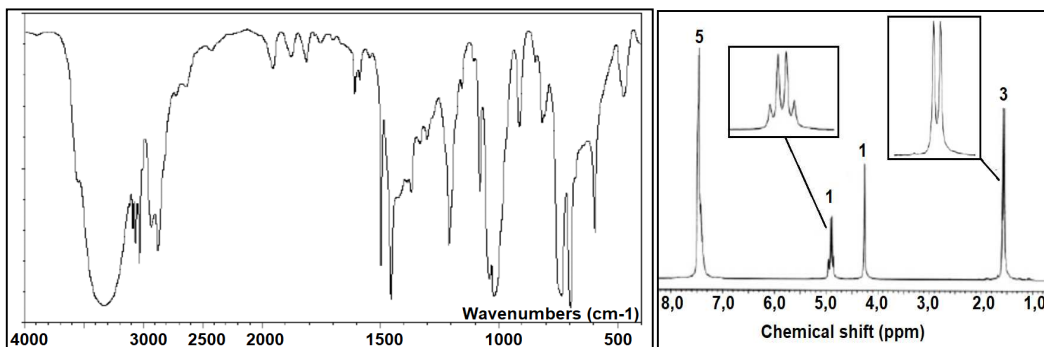
Calculer le nombre d'insaturations de cette molécule puis déterminer sa formule semi-développée et son nom.



Exercice 10 :

On réalise le spectre infrarouge et le spectre RMN ^1H d'une molécule de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$.

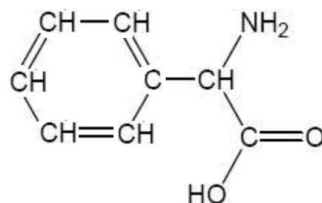
- 1) Quel est le nombre d'insaturations de cette molécule ?
- 2) Interpréter le spectre IR de la molécule
- 3) Interpréter le spectre RMN et en déduire la structure de la molécule



Exercice 11 :

Les caractéristiques de certains signaux du spectre RMN du proton de la molécule ci-contre sont regroupées dans le tableau ci-dessous

- 1) A quelle famille de molécules du vivant appartient cette molécule ?
- 2) Déterminer le nombre d'insaturations de cette molécule de deux manières différentes.
- 3) Attribuer à chaque proton le déplacement chimique qui lui correspond.
- 4) Quelle serait la multiplicité du signal manquant et son intégration ?

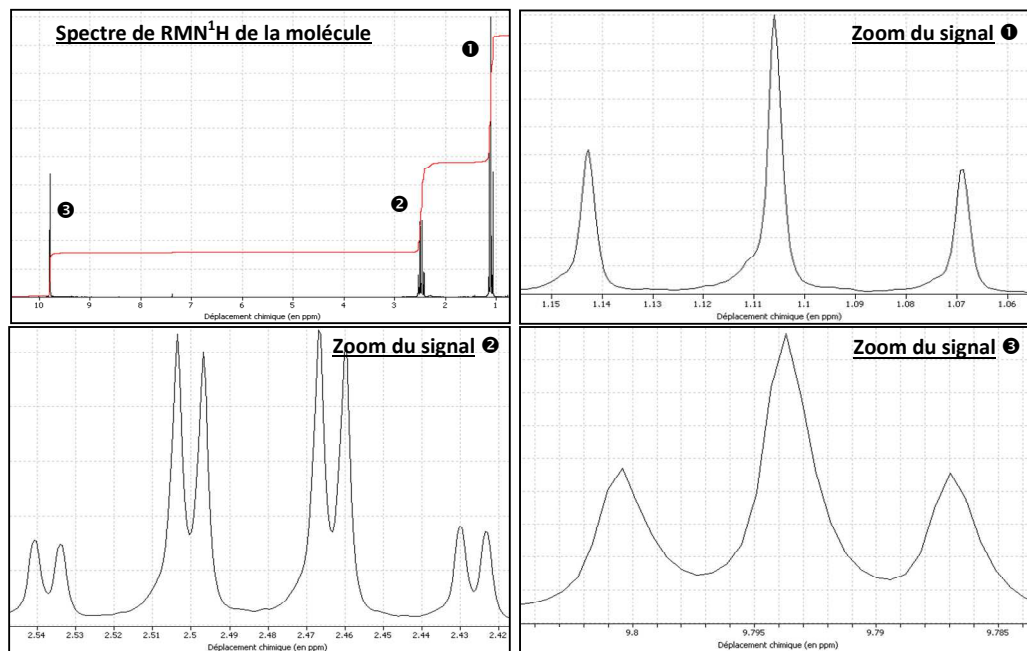


$\delta(\text{ppm})$	4,90	5,10	7,25	7,35	7,60
Intégration	1H	2H	1H	2H	2H
Multiplicité	Singulet	Singulet large	triplet	Doulet de doublets	doulet

Exercice 12 :

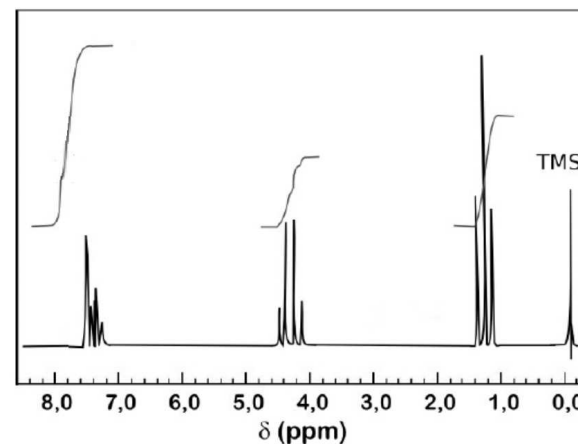
On réalise le spectre de RMN ^1H d'une molécule de masse molaire $58,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une analyse élémentaire révèle que cette molécule contient 62 % de carbone, 10 % d'hydrogène et 28 % d'oxygène (pourcentages massiques).

- 1) Déterminer la formule brute de cette molécule puis son nombre d'insaturations.
- 2) A l'aide du spectre de RMN ^1H représenté et du zoom des différents signaux qui le constituent reproduits page suivante, déterminer la formule semi-développée et le nom de la molécule étudiée. On justifiera l'allure des signaux et on pourra s'aider d'une table de données RMN ^1H .



Exercice 13 :

Déterminer la formule semi-développée de la molécule de formule brute $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ dont le spectre de RMN ^1H est reproduit ci-contre et dont le spectre IR présente une bande forte autour de 1710 cm^{-1} .



Données : $\delta(-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{R}) \approx 4,2 \text{ ppm}$;
 $\delta(-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{R}) \approx 2,2 \text{ ppm}$;