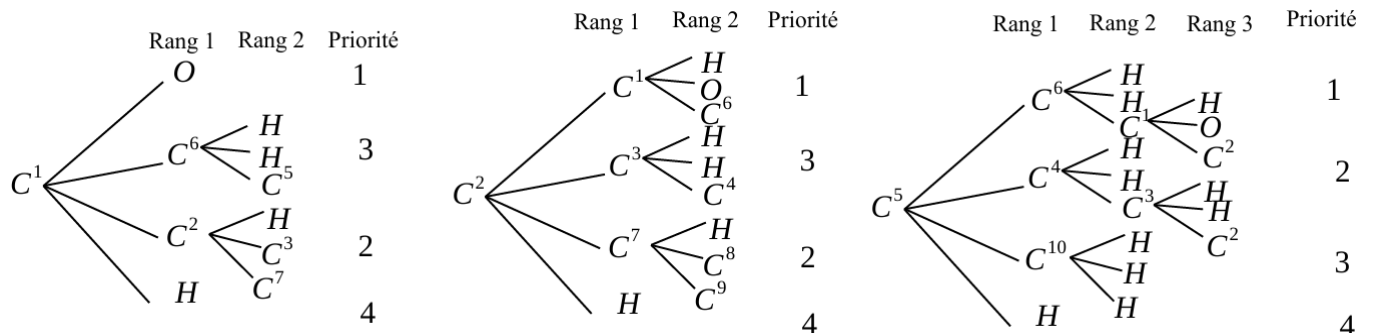


## EXERCICE 1 : AUTOUR DU MENTHOL

1. Le menthol possède 3 atomes de carbone asymétriques : 1, 2 et 5.

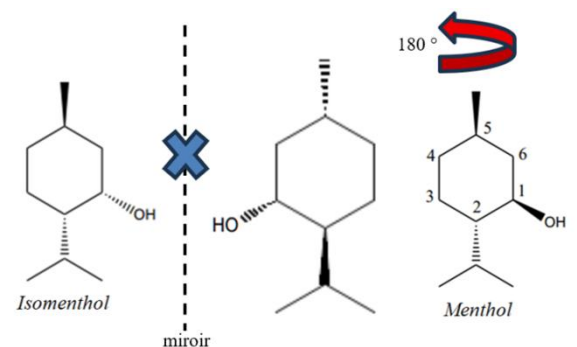
D'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP), on classe les substituants de chacun des trois atomes de carbone asymétriques par ordre de priorité décroissante :



- Carbone asymétrique n° 1 : le passage (1) → (2) → (3) se fait en tournant dans le sens horaire : avec le substituant de priorité « 4 » situé vers l'arrière : **R**.
- Carbone asymétrique n° 2 : le passage (1) → (2) → (3) se fait en tournant dans le sens horaire avec le substituant de priorité « 4 » situé vers l'avant : **S**.
- Carbone asymétrique n° 5 : le passage (1) → (2) → (3) se fait en tournant dans le sens horaire avec le substituant de priorité « 4 » situé vers l'arrière : **R**.

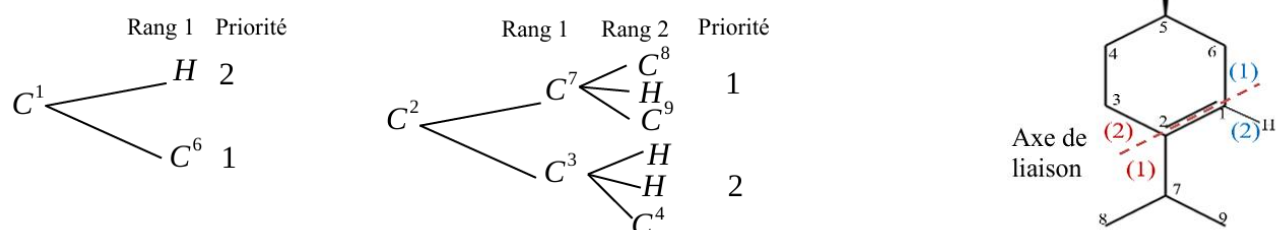
2. Le menthol et l'isomenthol sont deux stéréoisomères de configuration, qui ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan : il s'agit donc d'un couple de diastéréoisomères.

*Le tracé ci-contre illustre cette propriété. On peut également la justifier en constatant que sur les 3 atomes de carbone asymétriques du menthol, un seul voit sa configuration modifiée dans l'isomenthol.*



3. Un couple de diastéréoisomères possède des propriétés physiques et chimiques différentes ; il est donc possible de les séparer par des techniques classiques de chimie à l'issue de la synthèse.

4. On classe par ordre de priorité décroissante, les deux substituants de chaque atome de carbone de la liaison double  $C^1 = C^2$  d'après les règles de Cahn Ingold et Prelog.



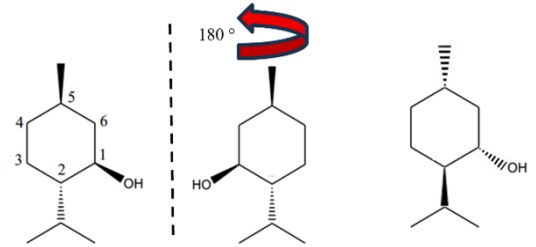
Les deux substituants de priorité égale se trouvent de part et d'autre de l'axe de la liaison double  $C=C$  : il s'agit donc du descripteur E.

5. Le menth-3-ène possède deux centres stéréogènes : le carbone asymétrique n° 5 et la liaison double dissymétrique  $C^1 = C^2$  : on peut donc envisager au maximum  $2^n = 2^2 = 4$  stéréoisomères de configuration.

Cependant, la liaison double est située à l'intérieur du cycle, elle ne peut adopter qu'une seule configuration ce qui réduit le nombre de configurations possibles !

Ainsi, le menth-3-ène possède au total 2 stéréoisomères de configuration seulement.

6. Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan; ainsi, le menthol, la menthone, l'isomenthol et le menth-3-ène sont des molécules chirales.



Seul, le cis-p-menthane est achiral.

7. Le signe (-) indique que la molécule est lévogyre, qui signifie qu'elle fait tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers la gauche pour un observateur vers lequel se dirige le rayon lumineux.

8. Pour une solution diluée contenant une seule molécule optiquement active, la loi de Biot s'écrit :

$$\alpha_{pur} = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_{tot}$$

$\alpha$  : pouvoir rotatoire de la solution, s'exprime en  $^\circ$  ;

$[\alpha]_D^{20}$  : pouvoir rotatoire spécifique de la molécule chirale, s'exprime en  $^\circ \cdot L \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1}$

$\ell$  : longueur de la cuve, s'exprime en dm

$c$  : concentration en masse de la molécule chirale, s'exprime en  $g \cdot L^{-1}$

**A.N :**  $\alpha_{pur} = -49,7 \times 10,0 \cdot 10^{-1} \times 500 \cdot 10^{-3}$  soit  $\alpha_{pur} = -24,9^\circ$

9. On note  $c_1$  et  $c_2$  les concentrations en masse respectives de (-)-menthol et de son énantiomère dans la solution, et  $c_{tot}$  la concentration en masse totale du couple d'énantiomères.

Par définition :  $x_1 = \frac{c_1}{c_{tot}}$  et  $x_2 = \frac{c_2}{c_{tot}}$

Or : # deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

# pour une solution diluée contenant deux molécules optiquement actives, la loi de Biot étant additive, on a :  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$

Ici :  $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_1 - [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_2 = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot x_1 \cdot c_{tot} - [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot x_2 \cdot c_{tot}$

Donc :  $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c_{tot} \cdot (x_1 - x_2)$

Soit :  $\alpha = \alpha_{pur} \cdot (x_1 - x_2)$  **(1)**

Par conservation de la masse :  $x_1 + x_2 = 1$  **(2)**

**(1)** et **(2)** forment un système de deux équations à deux inconnues, on résout :

**(2)**  $\Rightarrow x_2 = 1 - x_1$

puis dans **(1)** :  $\alpha = \alpha_{pur} \cdot (x_1 - 1 + x_1) \Leftrightarrow \frac{\alpha}{\alpha_{pur}} = 2 \cdot x_1 - 1 \Leftrightarrow x_1 = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\alpha}{\alpha_{pur}} + 1 \right)$

et  $x_2 = 1 - x_1 = 1 - \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{\alpha}{\alpha_{pur}} + 1 \right) \Leftrightarrow x_2 = \frac{1}{2} \cdot \left( 1 - \frac{\alpha}{\alpha_{pur}} \right)$

**A.N :**  $x_1 = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{-23,4}{-24,9} + 1 \right)$  soit  $x_1 = 97,0\%$  et  $x_2 = 3,0\%$

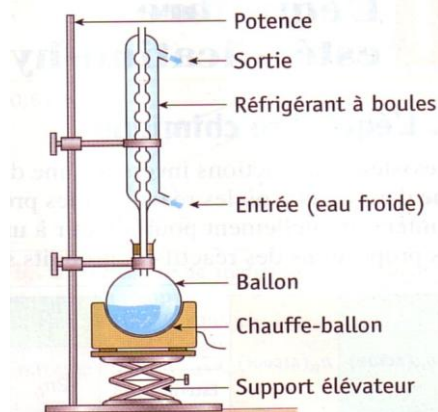
## EXERCICE 2 : SYNTHÈSE DE L'ACIDE BARBITURIQUE

### PARTIE A : De l'urée à l'acide barbiturique

1. Schéma du montage de chauffage à reflux :

Intérêt du dispositif de chauffage à reflux : il permet  
\* de réaliser une transformation à chaud (à température d'ébullition du solvant) ce qui permet d'accélérer la réaction (la température étant un facteur cinétique)

\* sans perte de matière (grâce à la colonne réfrigérante qui liquéfie les vapeurs)



2. D'après l'énoncé, la synthèse de l'acide barbiturique est modélisée par une réaction totale. Pour déterminer la masse maximale  $m_{ab,max}$ , on détermine le réactif limitant.

# Quantité de matière  $n_1$  d'urée introduite :  $n_1 = \frac{m_u}{M_u}$  **A.N :**  $n_1 = \frac{1,5}{60,0} \Rightarrow n_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} mol$

# Quantité de matière  $n_2$  de malonate de diéthyle introduite :  $n_2 = \frac{m_m}{M_m}$ , soit  $n_2 = \frac{\rho_m \cdot V_m}{M_m}$

**A.N :**  $n_2 = \frac{6,5 \times 1,05}{160,0} \Rightarrow n_2 = 4,3 \cdot 10^{-2} mol$

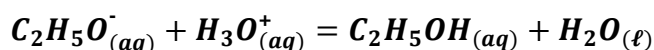
L'urée et le malonate de diéthyle réagissant de façon équimolaire et  $n_1 < n_2$ , on en déduit que l'urée est le réactif limitant

D'après l'équation de réaction, une mole d'urée produit une mole d'acide barbiturique, ainsi,  $n_1$  mole d'urée produit  $n_1$  mole d'acide barbiturique.

On en déduit alors que la masse maximale de l'acide est :  $m_{ab,max} = n_1 \cdot M_{ab}$

**A.N :**  $m_{ab,max} = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 128,0 = 3,2 g$  **On retrouve bien le résultat de l'énoncé.**

3. Équations de réactions chimiques :  $A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} = HA_{(aq)} + H_2O_{(l)}$



4. A l'issue de l'étape (c), le pH du brut réactionnel est inférieur à  $pK_{a1} - 1 = 3,1$  : la forme majoritaire de l'acide barbiturique dans le milieu est donc sa forme acide et sa forme basique est négligeable.

Or, d'après l'énoncé, la solubilité de l'acide barbiturique dans l'eau est très faible à froid, ce qui justifie l'apparition de cristaux de  $HA$ .

5. L'étape (e) est appelée la recristallisation.

Son rôle est de purifier le solide obtenu.

Le principe de cette étape repose sur la différence de solubilité d'un solide dans un solvant à chaud et à froid. On dissout le produit à purifier dans un minimum de solvant chaud dans lequel il est très soluble, tout comme les impuretés résiduelles. En refroidissant lentement, le produit pur recristallise, car sa solubilité diminue, tandis que les impuretés restent dissoutes.

6. Par définition, le rendement est :  $\eta = \frac{m'}{m_{ab,max}}$  **A.N :**  $\eta = \frac{2,6}{3,2} \Rightarrow \eta = 81 \%$

## PARTIE B : Étude de la cinétique d'hydrolyse de l'urée

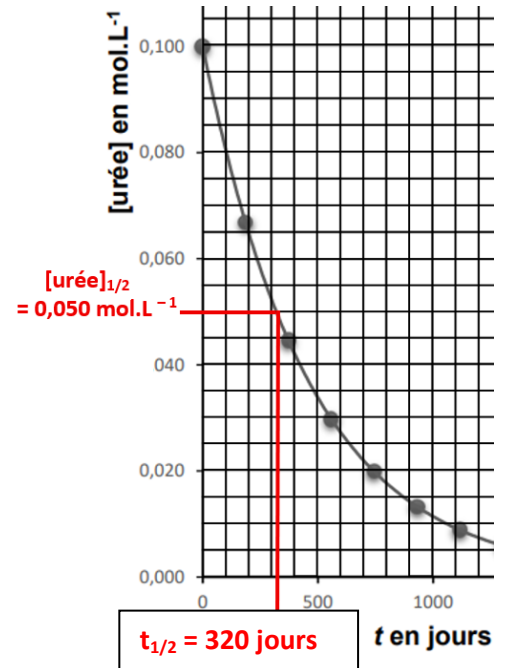
7. On constate sur la Figure 2 que la concentration finale en urée dans le mélange réactionnel est nulle : le réactif limitant étant entièrement consommé, on peut donc conclure que la réaction est totale.

8. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est le temps au bout duquel l'avancement de la réaction est égal à la moitié de son avancement final.

Dans le cas d'une réaction totale, c'est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

Sur le document 2, l'ordonnée à l'origine fournit :  $[urée]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On lit  $t_{1/2}$  à l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée  $[urée](t = t_{1/2}) = \frac{[urée]_0}{2} = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :  $t_{1/2} = 320 \text{ jours}$



9. Par définition, la vitesse volumique de réaction à l'instant  $t = 500 \text{ jours}$  est :

$$v(t = 500 \text{ jours}) = - \left. \frac{d[urée]}{dt} \right)_{t=500 \text{ jours}}$$

Graphiquement, c'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe  $[urée] = f(t)$  à l'instant  $t = 500 \text{ jours}$ .

On trace cette tangente sur la Figure 2, puis on repère deux points les plus éloignés de cette droite :

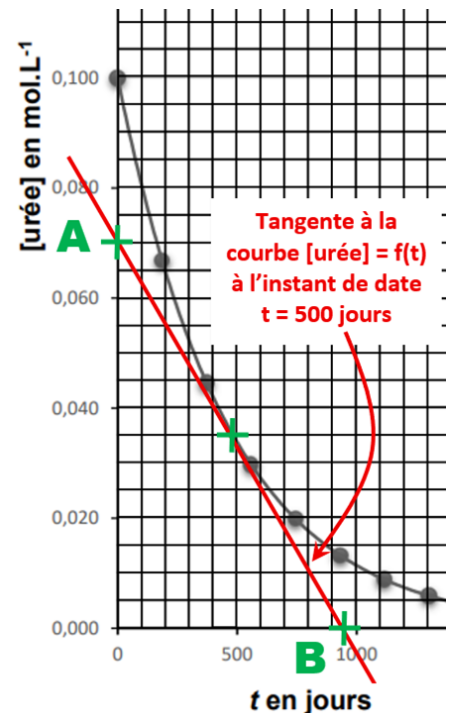
$$A (t_A = 0 \text{ jour} ; [urée]_A = 0,070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$B (t_B = 950 \text{ jours} ; [urée]_B = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$v(t = 500 \text{ jours}) = - \frac{[urée]_B - [urée]_A}{t_B - t_A}$$

$$\text{AN: } v(t = 500 \text{ jours}) = - \frac{0 - 0,070}{950 - 0}$$

$$\text{soit } \underline{v(t = 500 \text{ jours}) = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}}$$



10. D'après l'énoncé, la loi de vitesse s'écrit :  $v = k \cdot [urée]^a$

On linéarise en passant au logarithme népérien :  $\ln(v) = \ln(k) + a \cdot \ln([urée])$

A la calculatrice, on trace la courbe  $\ln(v) = f(\ln[urée])$ .

A l'œil, on constate que les points expérimentaux semblent s'aligner.

On peut donc tracer une droite de régression linéaire.

Les points expérimentaux sont bien alignés sur la droite de régression linéaire d'équation :

$$\ln(v) = -6,02 + 1,02 \cdot \ln[urée] \quad (R^2 = 0,998)$$

Cela confirme que la réaction admet un ordre.

Par identification de la formule linéarisée avec l'équation de la droite modèle, « a » s'identifie au coefficient directeur de cette droite :  $a = 1,02$ . On peut donc estimer  $a = 1$ .