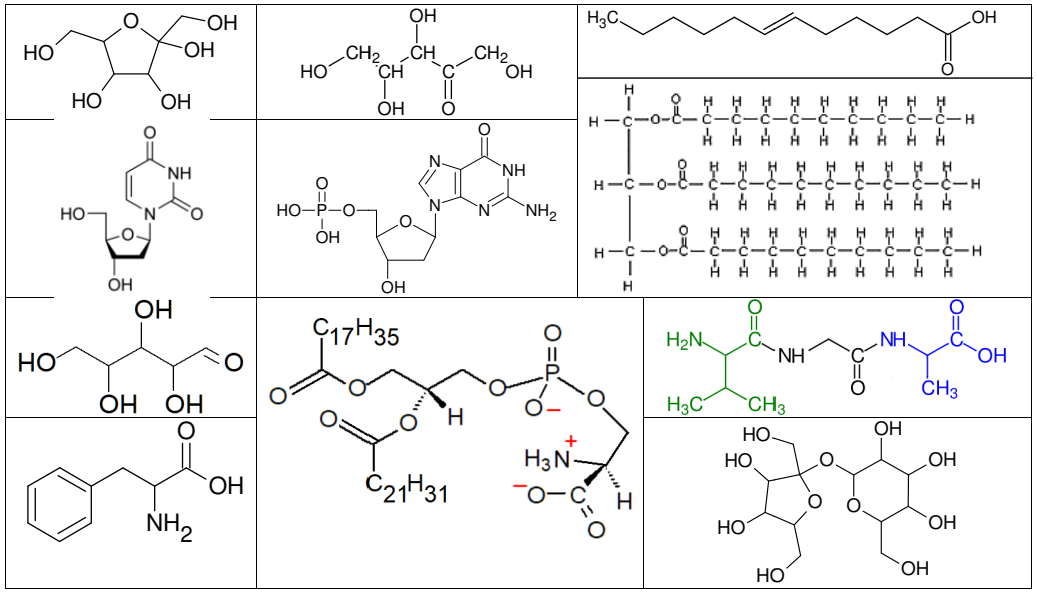
TD Chimie 03 — BCPST 1C

- Description et caractérisation des entités chimiques organiques -

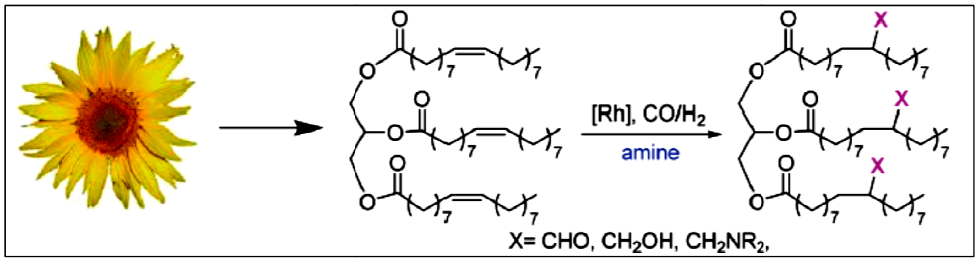
Exercice 01 :

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

Exercice 3 : Etude d'un collyre

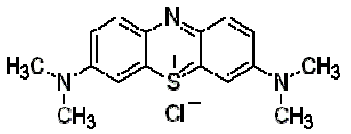
Document 1 : Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique qui fût 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 :

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

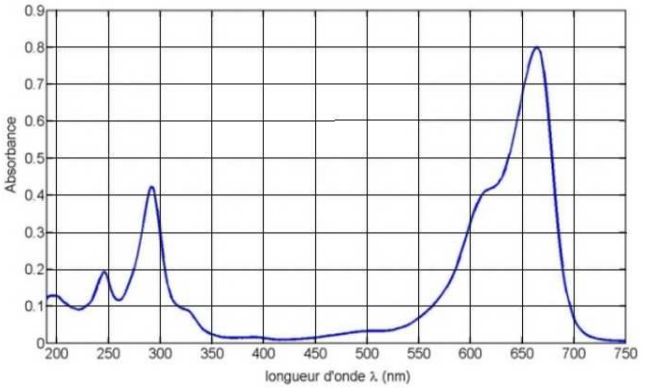
BLEU DE METHYLENE



⇨ *Masse molaire du bleu de méthylène* : **M(B) = 290 g.mol^{-1}**

Document 2 : Spectre A = f(λ) 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* **$C_0 = 3{,}0 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}**, *préparer trois solutions filles de concentrations molaires respectives :*

$C_1 = 0{,}30.10^{-5}$ mol.L^{-1},
$C_2 = 0{,}60.10^{-5}$ mol.L^{-1},
$C_3 = 1{,}50.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

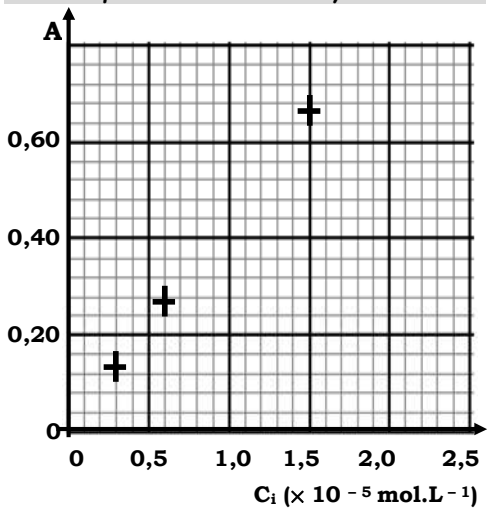
2- *Placer ces différentes solutions filles dans des cuves de spectrophotomètre.*

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'Etape* **2-**. *Noter* **A_S** *l'absorbance relevée.*

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



1) Donner deux justifications scientifiques tirées des documents précédents pour expliquer pourquoi le bleu de méthylène est une espèce colorée.

2) 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.

3) Choisir parmi le matériel suivant deux instruments de verrerie indispensables pour réaliser la dilution évoquée à l'étape **5-** du protocole du ***Document 3-*** :
- Béchers de 50 mL, 100 mL et 200 mL ;
- Pipettes jaugées de 5,00 mL, 10,00 mL, 20,00 mL et 25,00 mL ;
- Eprouvettes 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.

4) 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

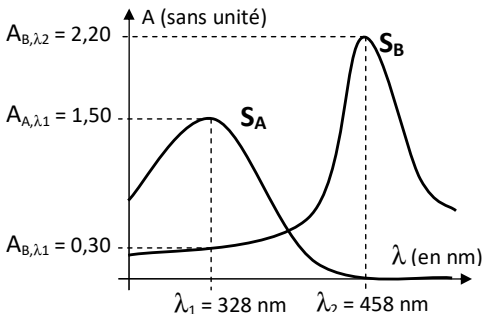
Exercice 4 : Vitamine A et β-carotène

On dispose des deux solutions suivantes :

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

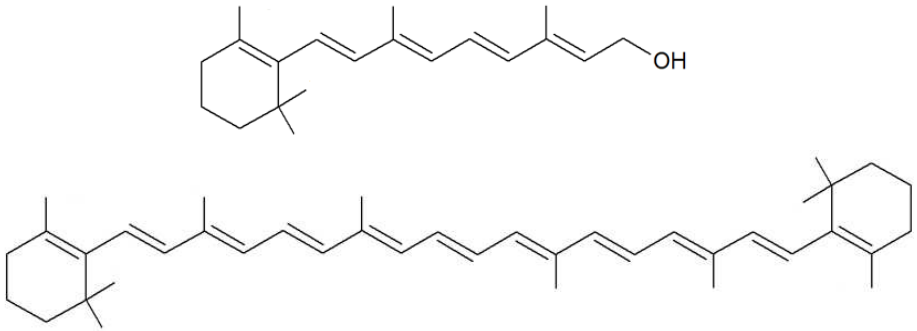
- Solution S_B *: solution chloroformique de β-carotène à la concentration massique* $C_m = 10\ mg.L^{-1}$ *;*

Les spectres d'absorbance de ces deux solutions sont reproduits sur la figure ci-contre, où deux longueurs d'onde et trois absorbances caractéristiques ont été repérées.



Dans la suite, on notera A *la vitamine A et* B *le β-carotène. D'autre part, on notera respectivement* $\varepsilon_{(A,\lambda1)}$, $\varepsilon_{(A,\lambda2)}$, $\varepsilon_{(B,\lambda1)}$ *et* $\varepsilon_{(B,\lambda2)}$ *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.

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



2) Les spectres ont été enregistrés dans une cuve d'épaisseur L = 1,0 cm. En déduire la valeur des 4 coefficients d'absorption massiques $\varepsilon_{(A,\lambda1)}$, $\varepsilon_{(A,\lambda2)}$, $\varepsilon_{(B,\lambda1)}$ et $\varepsilon_{(B,\lambda2)}$.

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 :*
$A'(\lambda_1) = 0,510$ *et* $A'(\lambda_2) = 0,440$.

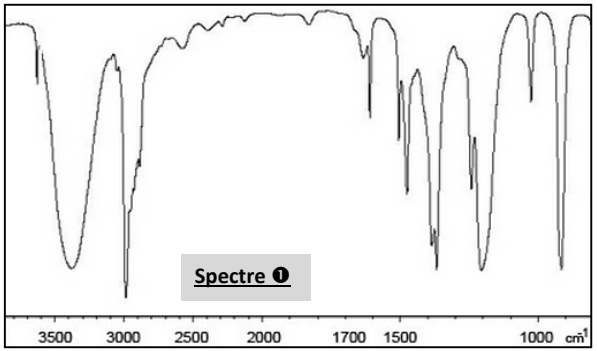
3) En déduire la valeur des concentrations massiques $\mathbf{C_{mA}}$ et $\mathbf{C_{mB}}$ de A et de B dans le composé alimentaire.

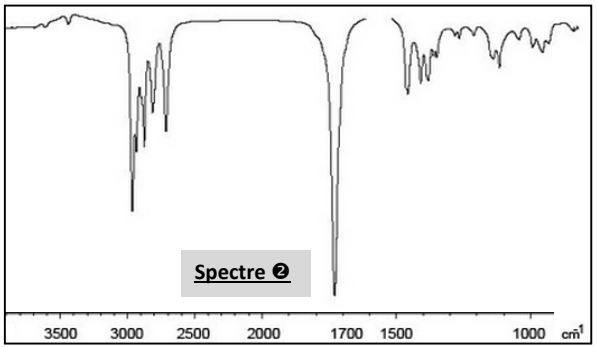
Exercice 5 :

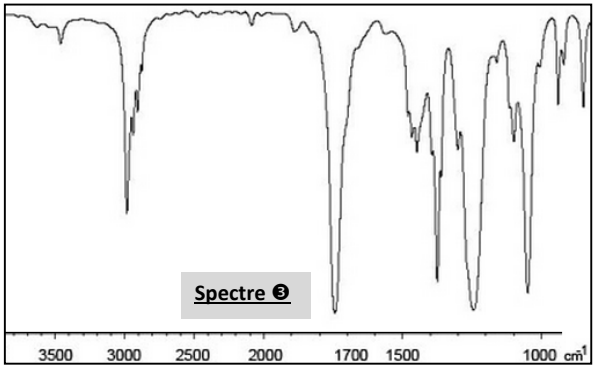
1) A l'aide de la table de données infrarouge du cours (Annexe 1), attribuer les 4 spectres infrarouges ci-contre aux molécules suivantes :

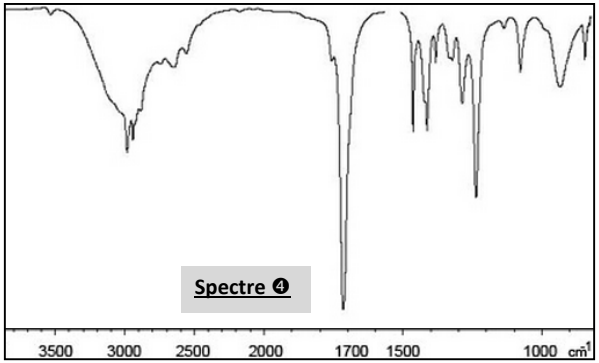
Butanal
Acide butanoïque
Butan-1-ol
Ethanoate d'éthyle

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



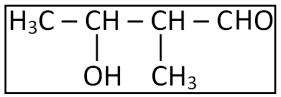




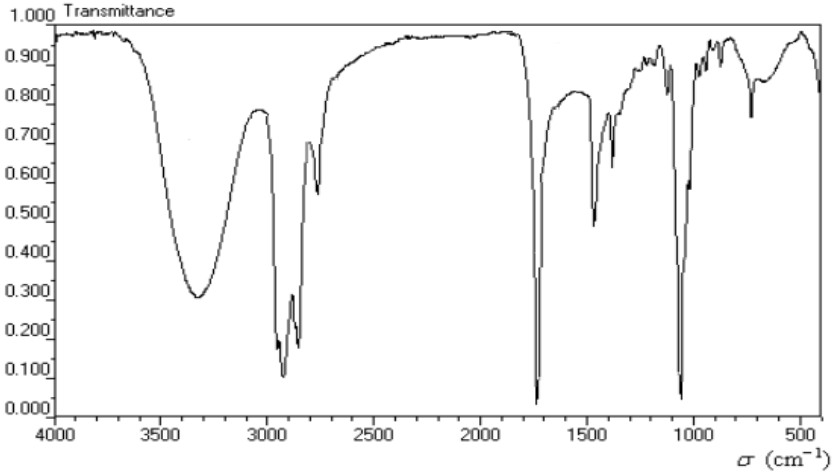


Exercice 6 :

1) La molécule représentée ci-contre est le 3-hydroxy-2-méthylbutanal. Repérer ses groupes caractéristiques et les nommer, puis justifier le nom de cette molécule.



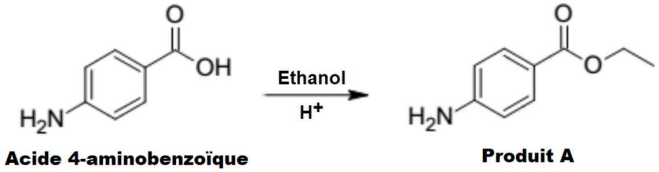
2) Repérer les bandes caractéristiques du spectre infrarouge de cette molécule reproduit ci-dessous.



Exercice 7 :

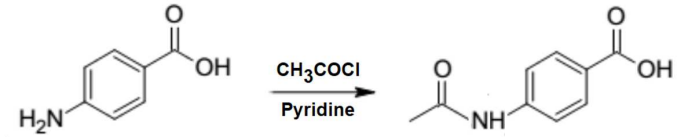
En séance de TP, on a réalisé une des synthèses décrites ci-dessous à partir de l'acide 4-aminobenzoïque. L'une permet d'obtenir le produit A (benzocaïne), l'autre le produit B.

Synthèse A :



Acide 4-aminobenzoïque — **Produit A**

Synthèse B :



Acide 4-aminobenzoïque — **Produit B**

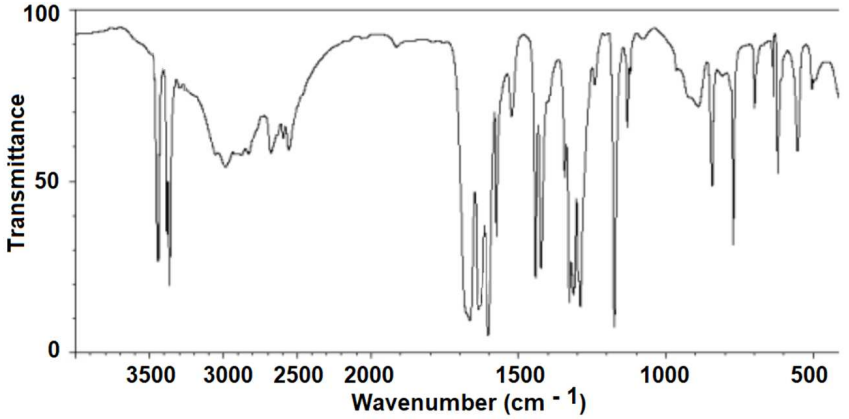
L'un des spectres page suivante est celui de l'acide 4-aminobenzoïque et l'autre est celui du produit obtenu. Attribuer chaque spectre à une espèce et déterminer la synthèse qui a été réalisée.

Bandes caractéristiques en infrarouge :

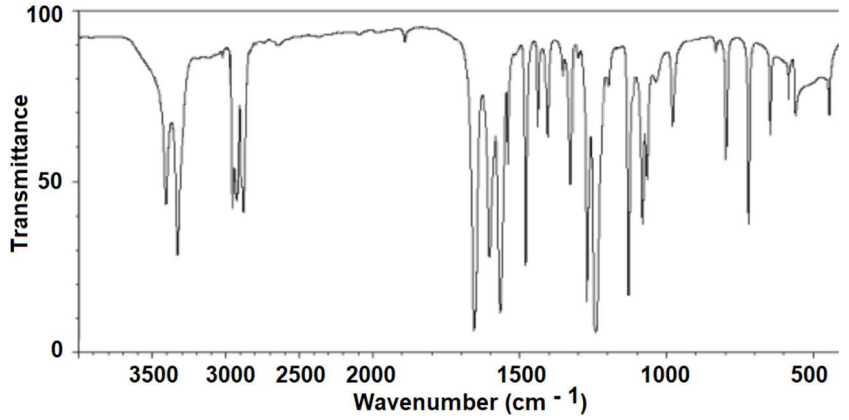
O-H Alcool libre : σ ≈ 3500 à 3670 cm^{-1} ; Moyenne et Fine
O-H Alcool lié : σ ≈ 3200 à 3400 cm^{-1} ; Forte et Large
N-H Amide ou Amine : σ ≈ 3100 à 3500 cm^{-1} ; Moyenne à forte (2 bandes pour NH_2, 1 bande pour NH)
C-H Aromatique : σ ≈ 3030 à 3080 cm^{-1} ; Moyenne
C-H Alcane : σ ≈ 2800 à 3000 cm^{-1} ; Forte
O-H Acide carboxylique : σ ≈ 2500 à 3200 cm^{-1} ; Moyenne à Forte et Large
C=O Ester : σ ≈ 1700 à 1740 cm^{-1} ; Forte
C=O Acide carboxylique : σ ≈ 1680 à 1710 cm^{-1} ; Forte
C=O Amide : σ ≈ 1650 à 1695 cm^{-1} ; Forte
N-H Amide ou Amine : σ ≈ 1560 à 1640 cm^{-1} ; Moyenne à forte

Quand une double liaison est ***conjuguée***, le nombre d'onde associé à sa bande caractéristique peut diminuer de 40 cm^{-1}.





Spectre ❶



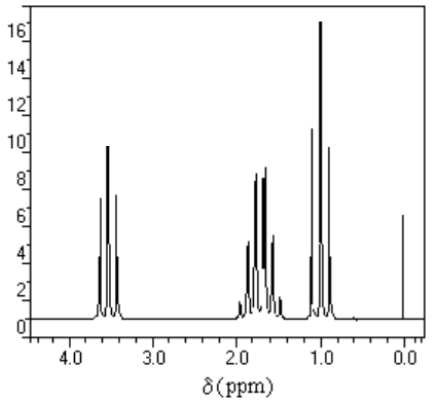
Spectre ❷

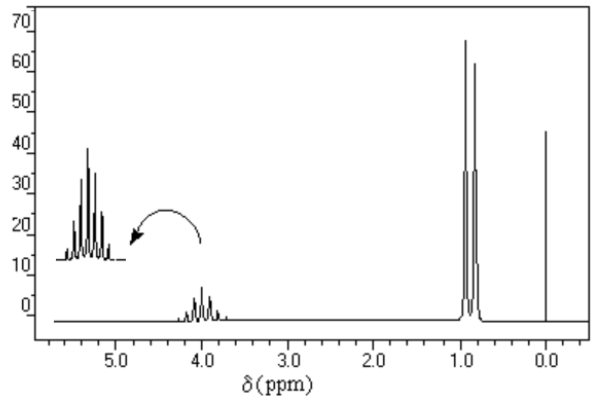
Exercice 8 :

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.





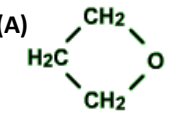
Exercice 9 :

1) Sans utiliser de table de données RMN ^{1}H, attribuer un spectre aux molécules (A), (B) et (D).

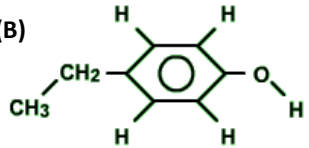
2) A l'aide des données RMN ^{1}H ci-dessous, attribuer un spectre aux molécules (C), (E) et (F) :

$\delta(C\mathbf{H_3}$ - C - OR) ≈ 1,15-1,3 ppm ; $\delta(C\mathbf{H_3}$ - CO - OR) ≈ 2 ppm ; $\delta(C\mathbf{H_3}$ - OCO - R) ≈ 3,7 ppm

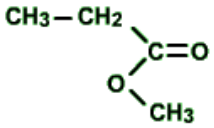
(A)



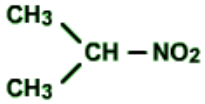
(B)



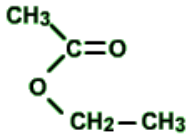
(C)



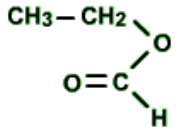
(D)



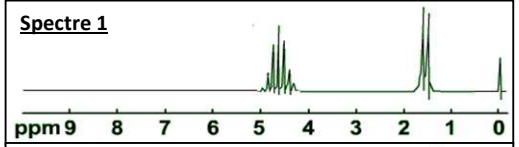
(E)



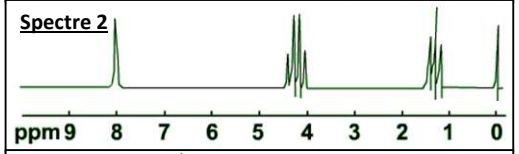
(F)



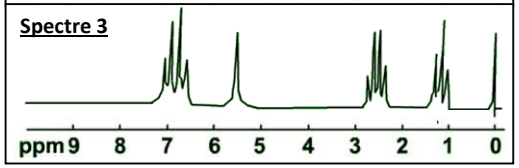
Spectre 1



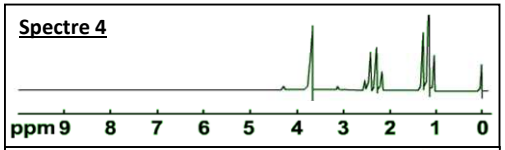
Spectre 2



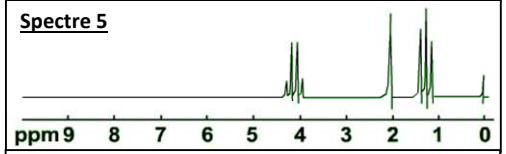
Spectre 3



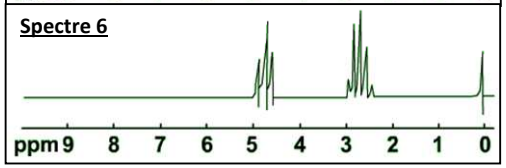
Spectre 4



Spectre 5



Spectre 6



Exercice 10 :

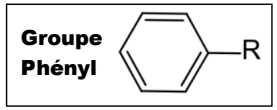
On réalise le spectre infrarouge et le spectre de RMN ^{1}H *du 1-phényléthan-1-ol.*

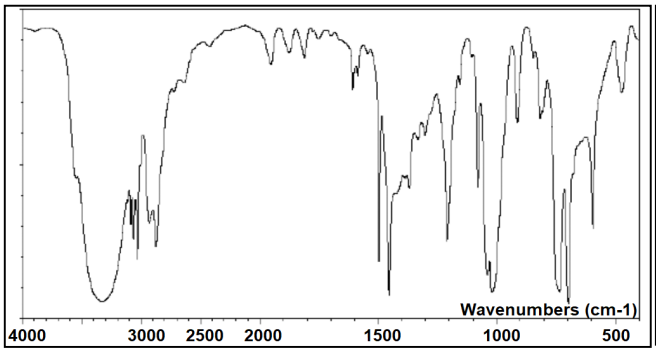
1) Ecrire la formule semi-développée de cette molécule.

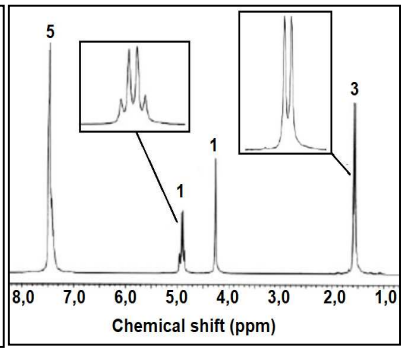
2) A l'aide de l'Annexe 1 du cours, interpréter le spectre infrarouge.

3) Sans l'utilisation de tables, interpréter le spectre de RMN ^{1}H.

Groupe Phényl





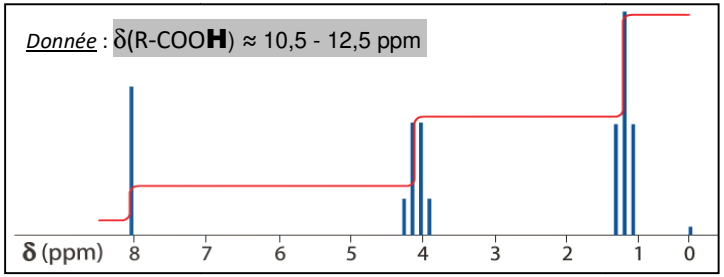


Exercice 11 :

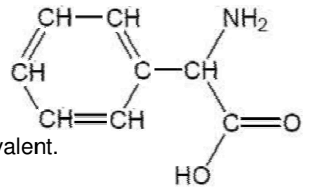
1) Ecrire la formule semi-développée de 2 esters et d'un acide carboxylique de formule brute $C_3H_6O_2$.

2) A laquelle des molécules précédentes correspond le spectre ci-dessous ?

Donnée : δ(R-COO**H**) ≈ 10,5 - 12,5 ppm



Exercice 12 :



Les caractéristiques de certains signaux du spectre de RMN ^{1}H *de la molécule ci-dessous sont regroupées dans le tableau ci-dessous*

1) A quelle famille de molécules du vivant appartient cette molécule ?

2) Attribuer chaque déplacement chimique à un groupe de protons équivalent.

3) Quelle serait la multiplicité du signal manquant et son intégration ?

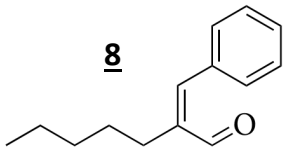
δ(ppm)	4,90	5,10	7,25	7,35	7,60
Intégration	1H	2H	1H	2H	2H
Multiplicité	Singulet	Singulet large	triplet	Doublet de doublets	doublet

Exercice 13 (Agro-Véto 2024) :

Spectre RMN ^{1}H (400 MHz, dans le solvant $CDCl_3$) du jasminaldéhyde **8** :

δ_1 (ppm) = 9,53 ppm (singulet, 1H) ; δ_2 (ppm) = 7,53-7,38 (massif, 5H)
δ_3 (ppm) = 7,21 (singulet, 1H) ; δ_4 (ppm) = 2,52 (triplet, 2H)
δ_5 (ppm) = 1,55-1,32 (massif, 6H) ; δ_6 (ppm) = 0,91 (triplet, 3H)

8



Spectre IR du jasminaldéhyde **8** : il présente, entre autres, des bandes remarquables pour : σ_1 = 2710 cm^{-1} ; σ_2 = 1680 cm^{-1} ; σ_3 = 1620 cm^{-1}.

1) Attribuer les signaux du spectre de RMN ^{1}H du jasminaldéhyde **8** aussi précisément que possible.

2) Attribuer les bandes du spectre infrarouge du jasminaldéhyde **8** et expliquer notamment la valeur plus basse qu'attendue pour la bande à 1680 cm^{-1}.

Données pour la spectroscopie de RMN ^{1}H

Gamme de déplacements chimiques pour le noyau d'hydrogène :

Environnement	Déplacement chimique (ppm)
CH_3-C	0,8 - 1,0
-CH-C	1,2 - 1,7
-CH-C=C	2,1 - 2,5
-CH-C=O	2,1 - 2,5
-HC=C-	4,5 - 6,0
-HC=O	9,5 - 10

Données pour la spectroscopie infrarouge

Gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques :

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
N–H (amine)	3 300 – 3 500	Moyenne
O–H (alcool)	3 200 – 3 650	Intense et large
C–H (alcène)	3 000 – 3 100	Moyenne
C–H (alcane)	2 850 – 3 000	Moyenne
C–H (aldéhyde)	2 690 – 2 840	Moyenne
C=O (ester)	1 735 – 1 750	Intense
C=O (aldéhyde)	1 700 – 1 740	Intense
C=C	1 620 – 1 690	Intense