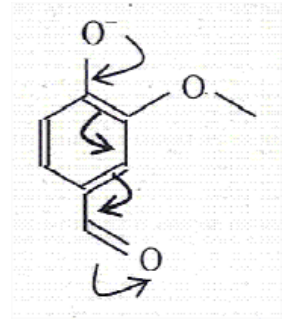


Exercice 1. Dosage spectrophotométrique de la vanilline (6 points)

1.1.1. (1 pt) La courbe montre que l'ion phénolate n'absorbe pas la lumière dans le domaine visible ($A = 0$ pour $\lambda > 400$ nm). Cet ion absorbe dans le domaine Ultra-Violet..

1.1.2. (1 pt) L'ion contient moins de 7 doubles liaisons conjuguées, son maximum d'absorption n'est pas dans le domaine visible. Les solutions basiques de vanilline ne sont pas colorées.

1.2.1. (1 pt) La courbe représentative de la fonction $A = f(c)$ est une droite passant par l'origine. A et c sont liées par une fonction linéaire, elles sont proportionnelles. Ce qui peut se traduire par $A = k.c$.



1.2.2. (1 pt) Méthode graphique : On détermine l'abscisse du point d'ordonnée 0,88.

$$c = 33 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c = 33 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$$

1.2.3. (2 pts) Attention « Compte tenu du protocole suivi ». On a procédé à une dilution avant de doser la vanilline.

Solution mère :

$V_0 = 1,0$ mL d'échantillon de vanille liquide.

concentration massique t_0 ?

Solution fille (solution dosée) :

$V_1 = 250$ mL

$t_1 = c.M$

$$t_1 = 3,25 \times 10^{-5} \times 152$$

$$t_1 = 4,94 \times 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$$

Au cours de la dilution, la masse de vanilline se conserve : $m_0 = m_1$

$$t_0 \cdot V_0 = t_1 \cdot V_1$$

$$t_0 = \frac{t_1 \cdot V_1}{V_0}$$

$$t_0 = \frac{4,94 \times 10^{-3} \times 250}{1,0} = 1,2 \text{ g.L}^{-1}$$

Exercice 2 : Identification d'un produit inconnu à partir des spectres IR et RMN (4 points)

2.1. (2 pts)

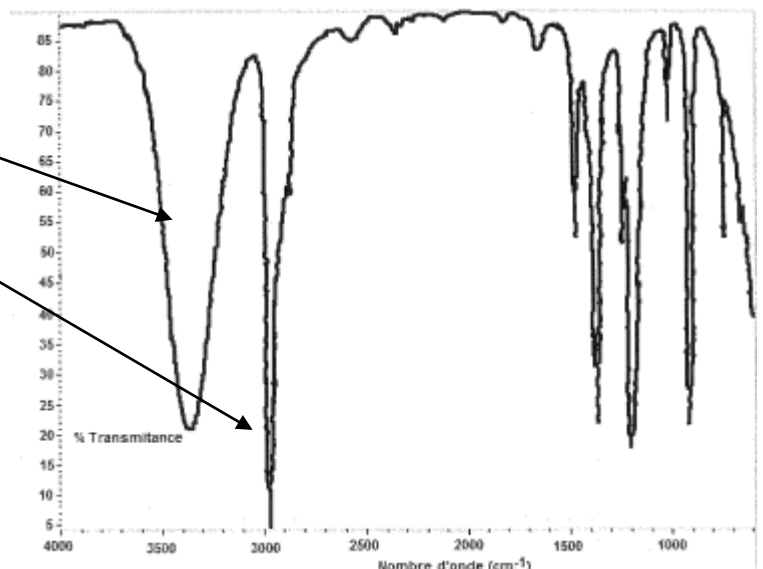
Groupe O – H : **présent**

Groupe C – H, C lié à une double liaison : **absent**

Groupe C – H, C ayant 4 liaisons covalentes **présent**

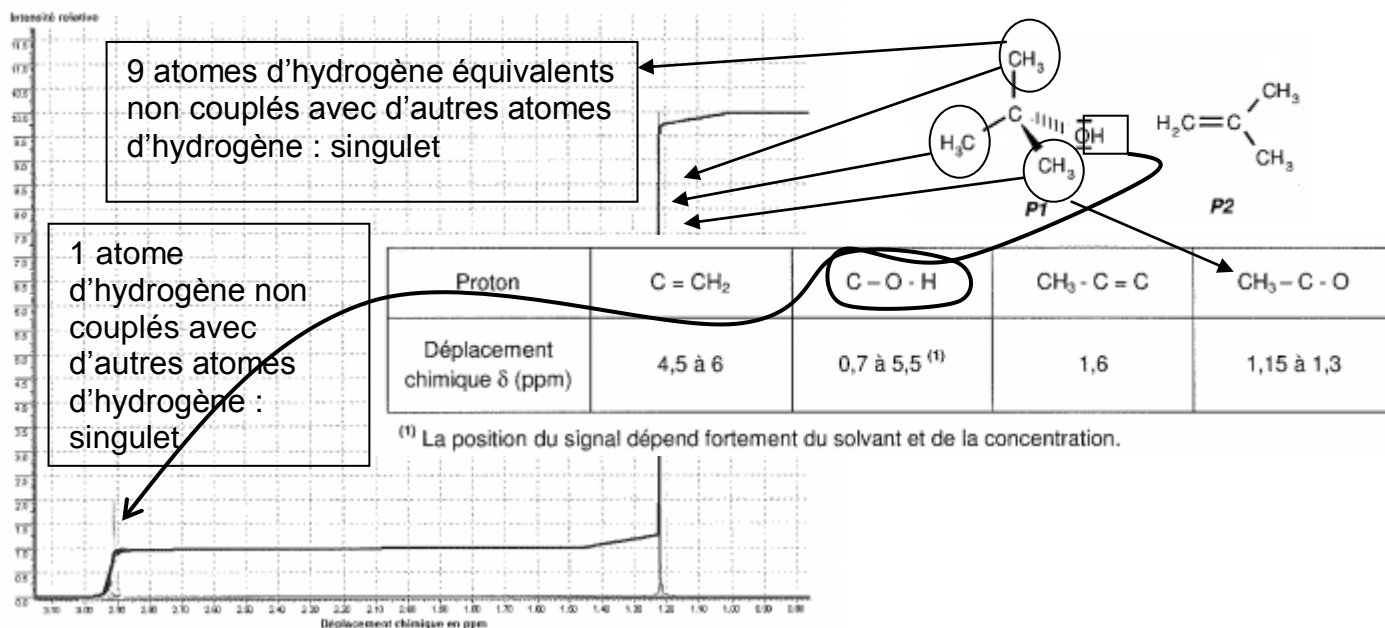
Groupe C = C : **absent**

La spectroscopie IR permet d'identifier P1.



2.2. (2 pts)

Le spectre de RMN permet d'identifier **P1**.



Exercice 3 : Identification spectrale de molécules organiques (13 points)

(1 pt)

1. a. **A** et **B** ont la même formule brute, C₈H₁₀O; ce sont des isomères.

(1pt)

b. Groupes caractéristiques et fonctions des composés :
 - **C** : groupe carbonyle, fonction aldéhyde ;
 - **D** : groupe carboxyle, fonction acide carboxylique ;
 - **E** : groupe ester, fonction ester.

(1 pt)

2. a. Bandes d'absorption :

a : liaison O - H ; **b** : liaison C_{tri}-H_{aromat} ;
c : liaison C_{tét}-H ; **d** : liaison C_{tét}-H ;
g : liaison O - H ; **h** : liaison C_{tri}-H_{aromat} ;
i : liaison C_{tét}-H ; **j** : liaison C_{tét}-H.

(1 pt)

b. Le signal **a** est fin et se situe vers 3600 cm⁻¹. C'est celui d'une liaison O - H pour un alcool dilué dans le tétrachlorométhane, c'est-à-dire ne présentant pas de liaison hydrogène (O - H_{libre}).

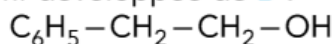
Le signal **g** est large et se situe vers 3300 cm⁻¹. C'est celui d'une liaison O - H pour un alcool à l'état liquide, c'est-à-dire présentant des liaisons hydrogène (O - H_{lié}).

(1 pt)

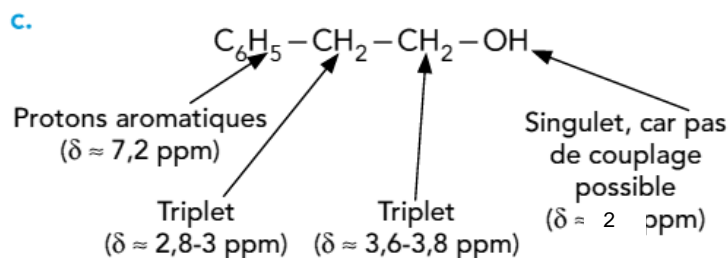
3. a. Le spectre de RMN du document 3 est celui du composé **B**, car les deux triplets présents correspondent aux deux groupes méthylène -CH₂-CH₂-, alors que le spectre du document 4 est celui du composé **A**, car le triplet et le quadruplet présents authentifient la présence du radical éthyle CH₃-CH₂-.

(0,5 pt)

b. Formule semi-développée de **B** :



(1 pt)



(0,5 pt)

4. a. L'oxydation du composé **B** à l'aide d'un oxydant en défaut donne le phényléthanal **C**.

b. Le produit obtenu sera pur s'il ne présente pas de bande O-H (vers 3300 cm^{-1} - 3600 cm^{-1}) qui traduirait soit des restes d'alcool **B** (oxydation incomplète), soit des traces d'acide **D** (oxydation excessive).

(1 pt)

(0,5 pt)

5. a. L'oxydation du composé **B**, à l'aide d'un oxydant introduit en excès, donne l'acide phényléthanoïque **D**.

(1 pt)

b. Un spectre infrarouge de **D** mettrait en évidence, entre autres, une bande O-H, que l'on peut aussi observer dans le spectre de l'alcool **B**, et une bande C=O, également présente dans le spectre de l'aldéhyde **C**.

(1 pt)

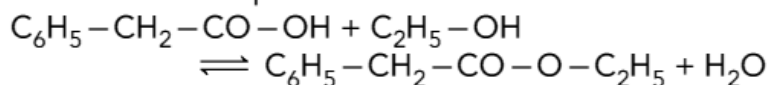
Dans le spectre de RMN de **D**, on verra le signal (singulet) du proton du groupe carboxyle -CO-OH pour $\delta \approx 11$ ppm.

Si le produit obtenu contient encore de l'aldéhyde **C**, on aura aussi un signal singulet pour -CO-H pour $\delta \approx 9,9$ ppm.

Si le produit contient encore de l'alcool **B**, le spectre de RMN présentera un signal (singulet) pour -CH₂-OH pour $\delta \approx 0,5-5$ ppm.

(1 pt)

6. a. **G** est l'eau H₂O, d'où l'équation de la réaction conduisant à **E** à partir de **D** et de l'éthanol :



(0,5 pt)

b. La spectroscopie de RMN paraît la technique spectroscopique la plus indiquée pour vérifier la pureté du produit et les fonctions présentes dans l'impureté. En effet, il sera facile de vérifier, dans le spectre de RMN, l'absence des signaux relatifs aux protons du groupe carboxyle -CO-OH et du groupe hydroxyle -OH.

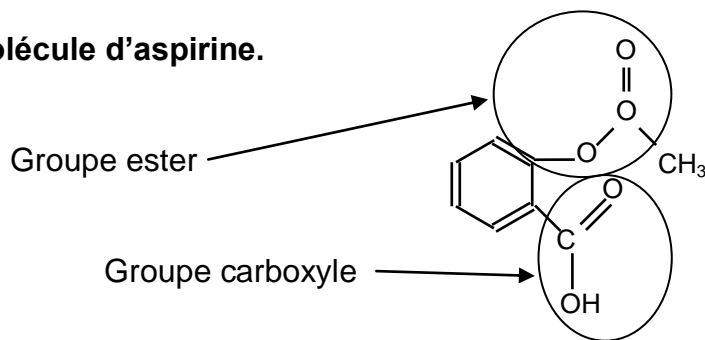
(1 pt)

Ce spectre présentera deux singulets, l'un intégrant pour 5H(C₆H₅-), l'autre pour 2H(-CH₂-), un triplet pour 3H(CH₃-) et un quadruplet pour 2H(-CH₂-).

Exercice 4 : Analyse spectrale des espèces chimiques intervenant dans la synthèse de l'aspirine (7 points)

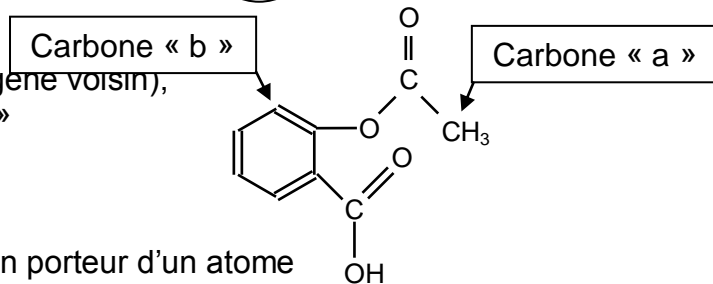
1. Spectre RMN de la molécule d'aspirine.

1.1. (1 pt)



1.2. Carbone « a »

(1 pt) Le carbone voisin du carbone « a » ne possède pas d'atomes d'hydrogène (aucun hydrogène voisin), donc les atomes d'hydrogène liés au carbone « a » correspondent à un singulet (aucun couplage).

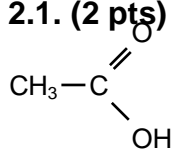


Carbone « b »

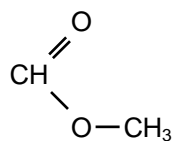
(1 pt) Le carbone « b » a deux carbones voisins, l'un porteur d'un atome d'hydrogène, l'autre n'en portant pas donc l'hydrogène du carbone « b » correspond à un doublet (couplage avec 1 hydrogène voisin).

2. Spectre IR de la molécule d'acide éthanoïque.

2.1. (2 pts)



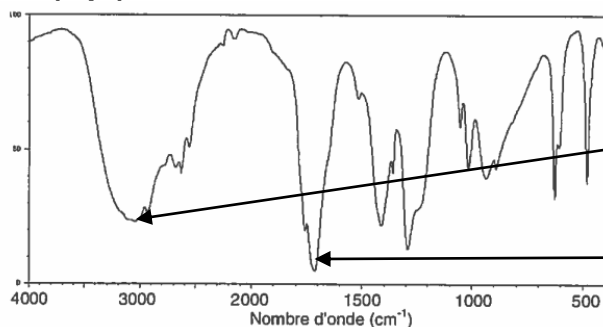
Acide éthanoïque



méthanoate de méthyle

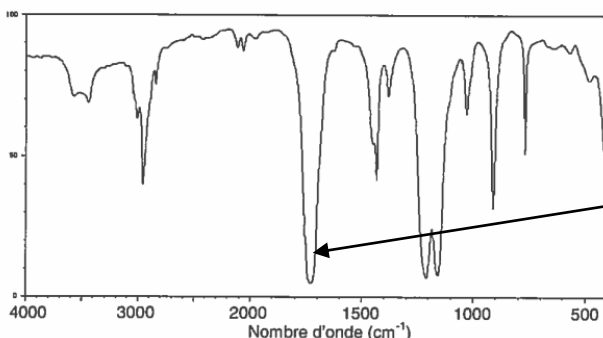
Il s'agit d'un ester.

2.2. (2 pt)



Bande à 2500 – 3200 cm⁻¹
Caractéristique de la liaison OH de l'acide carboxylique

Bande à 1740 – 1800 cm⁻¹
Caractéristique de la liaison C = O de l'acide carboxylique



Bande à 1730 – 1750 cm⁻¹
Caractéristique de la liaison C = O de l'ester

Le spectre IR1 correspond à celui de l'acide éthanoïque et le spectre IR2 à celui du méthanoate de méthyle.