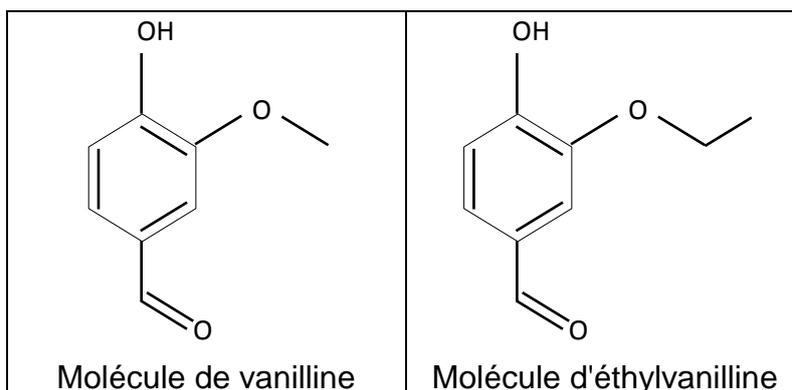


Exercice 1. Dosage spectrophotométrique de la vanilline

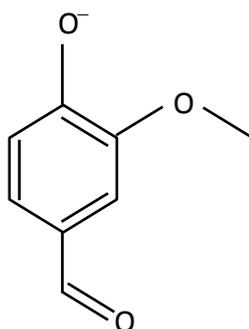
La vanille est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier, qui a besoin d'un climat tropical chaud et humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, à Tahiti, à La Réunion, en Amérique du Sud...

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.



Principe du dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce



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.

On réalise ensuite un dosage par étalonnage de cet ion par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration en vanilline de l'échantillon du commerce.

Protocole du dosage

Etape 1 : Extraction de la vanilline et passage en solution basique

- À 1,0 mL d'échantillon de vanille liquide, on ajoute 10 mL d'eau distillée.
- On procède à trois extractions successives en utilisant à chaque fois 20 mL de dichlorométhane.
- À partir de la phase organique, on extrait trois fois la vanilline avec 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On rassemble les phases aqueuses.

Etape 2 : Préparation de la solution à doser et mesure de son absorbance

On introduit les phases aqueuses précédentes dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

La mesure de l'absorbance de la solution à doser donne $A = 0,88$.

Etape 3 : Préparation d'une gamme étalon de solutions de vanilline basique et mesure de leur absorbance

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.

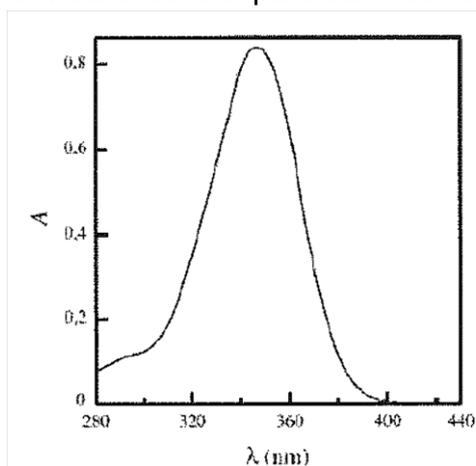
Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

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

Données :

- Couples acido-basiques de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
- Dichlorométhane CH_2Cl_2 : densité $d = 1,33$; non miscible à l'eau.
- Vanilline $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$:
 - Solubilité : soluble dans la plupart des solvants organiques, très peu soluble dans l'eau.
 - Masse molaire moléculaire : $M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$.

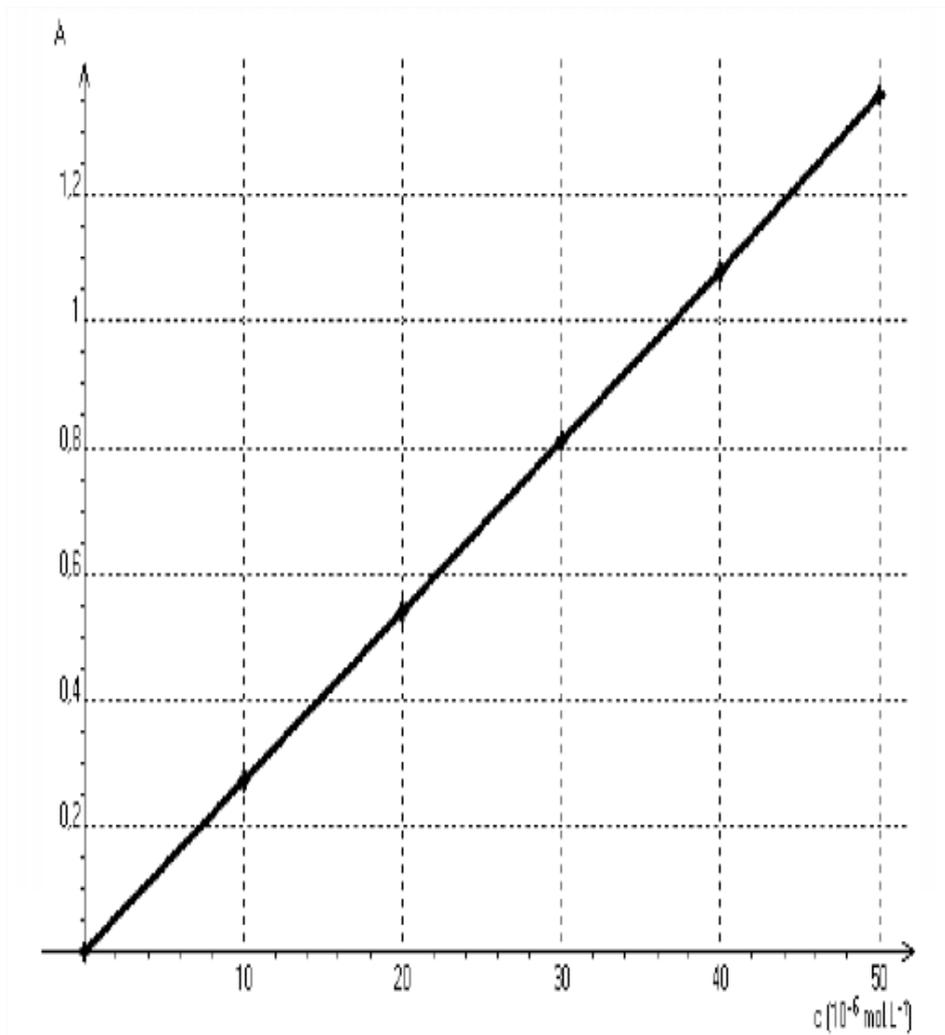
1.1. Le spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate est donné ci-dessous :



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

1.1.2. 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.

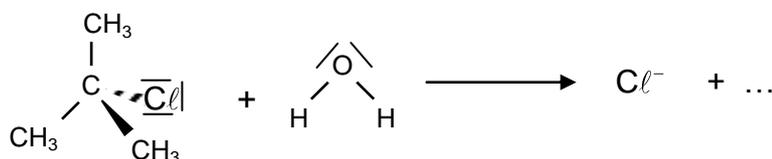
1.2. Dosage spectrophotométrique. On a obtenu la courbe d'étalonnage ci-dessous à partir des mesures effectuées à l'étape 3.



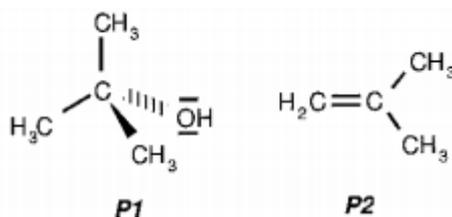
- 1.2.1. La loi de Beer-Lambert est vérifiée. À l'aide du graphique précédent, expliquer pourquoi elle s'énonce sous la forme $A = k.c$.
- 1.2.2. Déterminer en détaillant ta méthode utilisée la concentration en vanilline dans la solution à doser. On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.
- 1.2.3. Compte tenu du protocole suivi, en déduire la concentration en g.L^{-1} de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.

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

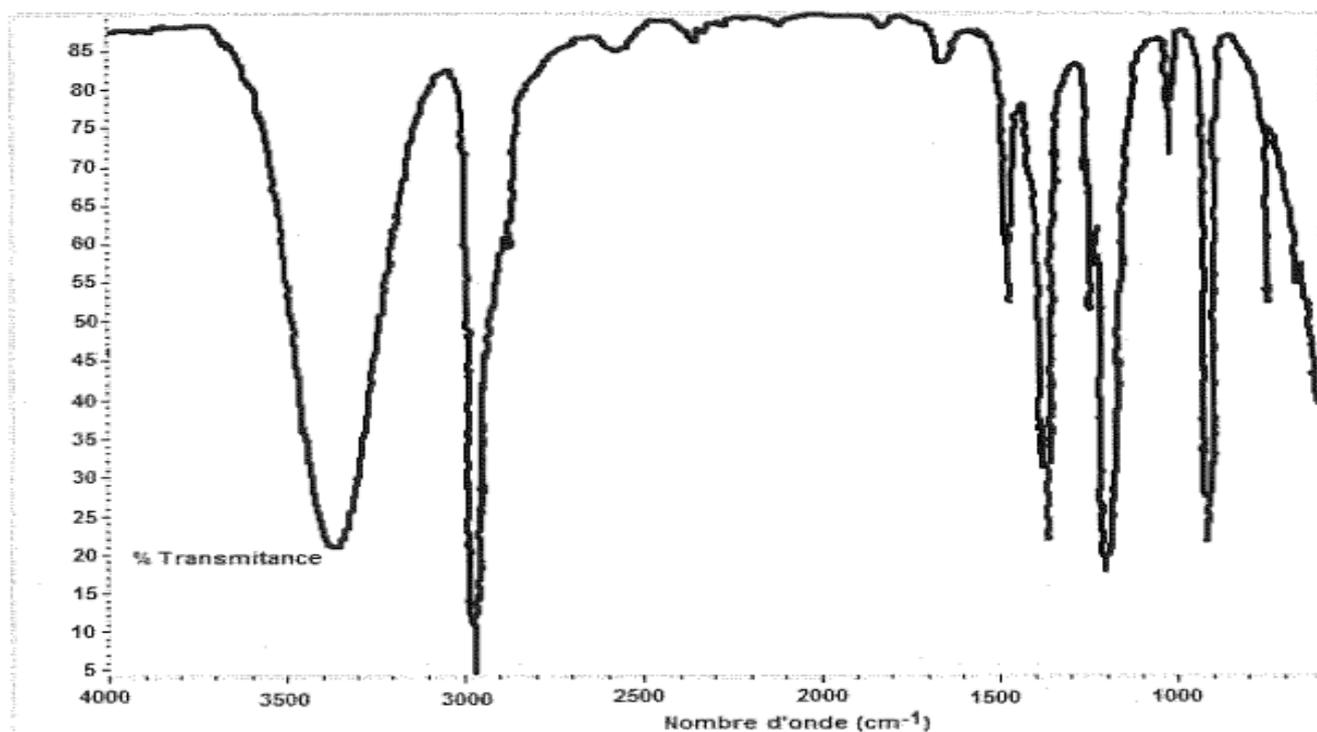
On s'intéresse à la réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane



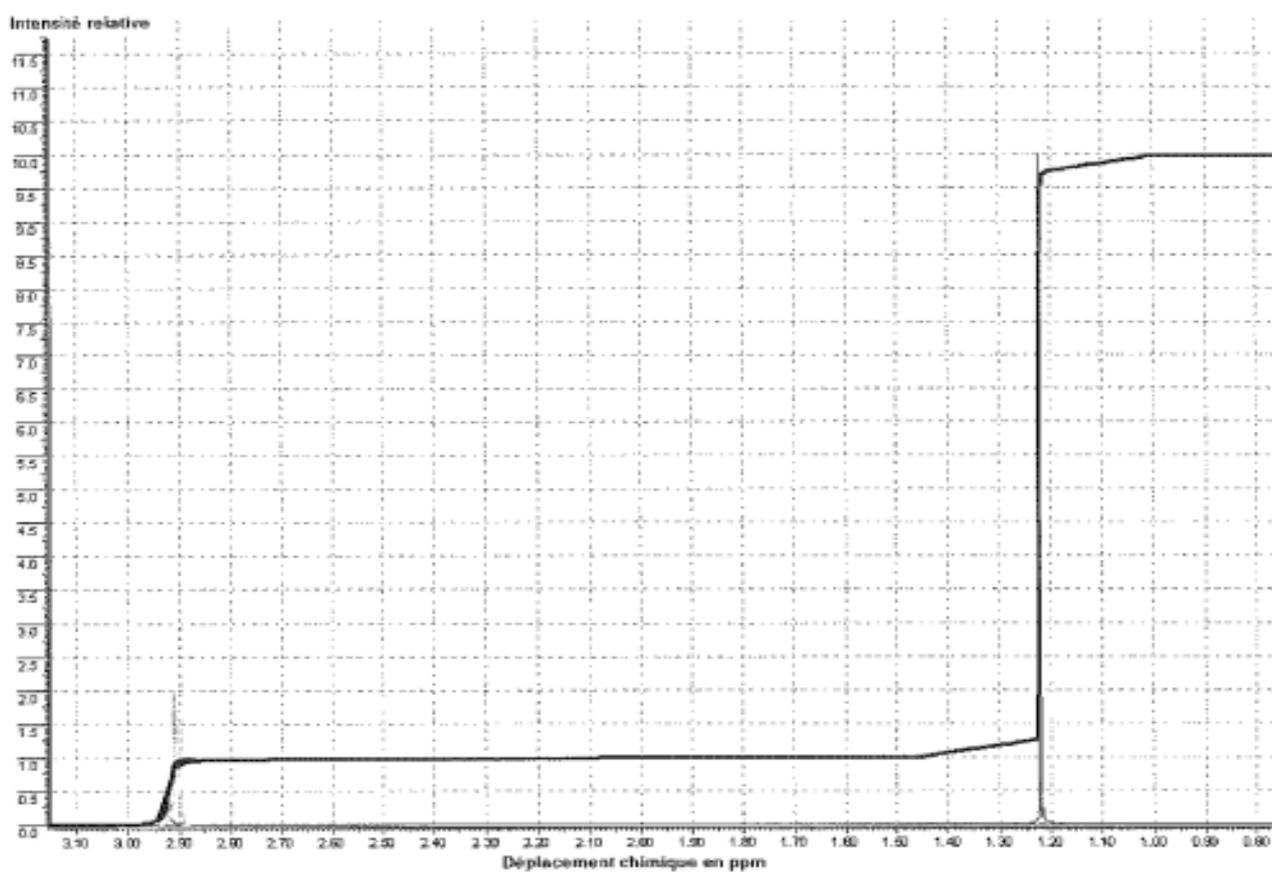
La réaction chimique entre l'eau et le 2-chloro-2-méthylpropane peut conduire à deux produits, P₁ par substitution ou P₂ par élimination.



Afin de connaître le produit de réaction formé, **P1** ou **P2**, ses spectres IR et de RMN du proton sont effectués.



Document 1



Document 2

2.1. À partir du spectre IR fourni sur le **document 1**, indiquer la présence ou l'absence de chaque groupe caractéristique mentionné dans le tableau ci-dessous.

Groupe	O – H ⁽¹⁾	C – H ⁽²⁾	C – H ⁽³⁾	C = C
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3200 - 3400	3000 - 3100	2810 - 3000	1620 - 1680

⁽¹⁾ Alcool avec liaisons H

⁽²⁾ C lié à une double liaison

⁽³⁾ C ayant quatre liaisons covalentes simples

2.2. Identifier le produit de la réaction **P1** ou **P2** à partir du spectre de RMN du proton fourni en **document 2** et en utilisant éventuellement les résultats de la question 2.1.

Proton	C = CH ₂	C – O – H	CH ₃ – C = C	CH ₃ – C – O
Déplacement chimique δ (ppm)	4,5 à 6	0,7 à 5,5 ⁽¹⁾	1,6	1,15 à 1,3

⁽¹⁾ La position du signal dépend fortement du solvant et de la concentration.

Exercice 3 : Identification spectrale de molécules organiques

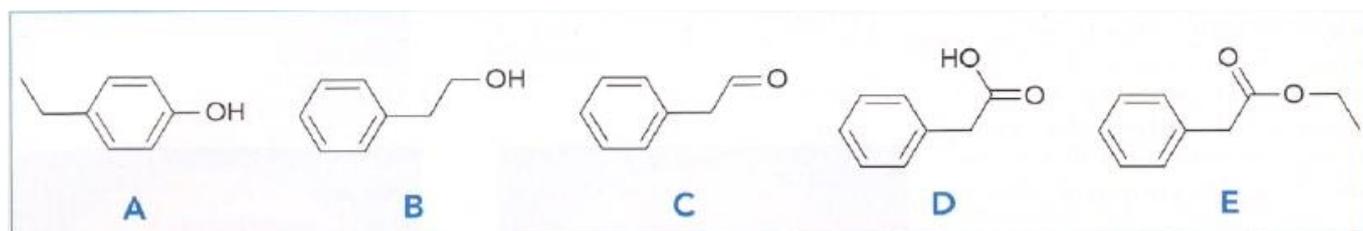
Le 4-éthylphénol **A** contribue à donner à certains vins une odeur désagréable de sueur ou de cuir détectable dès que sa teneur dépasse 500µg/L.

Le 2-phényléthanol **B** est naturellement présent dans les essences de rose, de géranium et dans certains vins blancs.

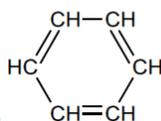
Le phényléthanal **C** a été mis en évidence dans des céréales, dans le chocolat et dans diverses fleurs. Des insectes l'utilisent pour communiquer.

L'acide phényléthanoïque **D** est un solide qui présente une odeur florale et sucrée ; l'un de ses dérivés le phényléthanoate d'éthyle **E** participe à l'arôme de miel.

Bien que présents dans de nombreuses substances naturelles, ces composés sont synthétisés de façon industrielle.



Cycle aromatique (C₆H₆) ou encore

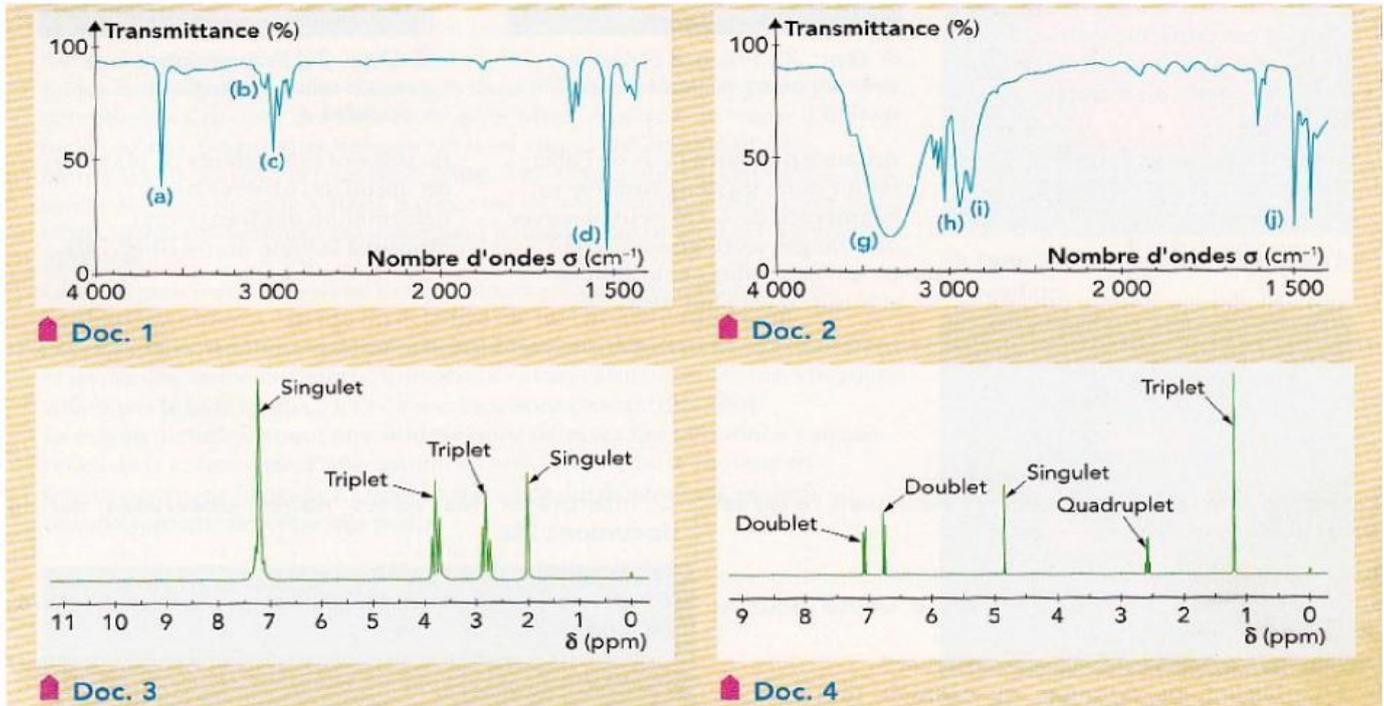


L'analyse spectrale

Les **documents 1 et 2** donnent respectivement des extraits des spectres IR des composés **A** et **B**.

Le spectre du composé **A** a été obtenu à partir d'une solution diluée de **A** dans le tétra chloro méthane CCl_4 , alors que celui du composé **B** l'a été à partir d'un film de **B** pur à l'état liquide.

Les **documents 3 et 4** donnent des spectres RMN des composés **A** et **B**.



Les synthèses organiques

L'oxydation d'un alcool primaire donne principalement un aldéhyde lorsque l'oxydant est en défaut et un acide carboxylique lorsque l'oxydant est en excès.

L'oxydation d'un alcool secondaire donne une cétone.

En faisant réagir en milieu acide le composé **D** avec de l'éthanol, on obtient le composé **E** et un composé **G** non organique.

1) Nomenclature :

- Déterminer les formules brutes de **A** et **B**. Conclure.
- Identifier les groupes caractéristiques et les fonctions des composés **C**, **D** et **E**.

2) Spectre IR :

- A l'aide du tableau I, attribuer les bandes d'absorption notées **a**, **b**, **c**, **d**, **g**, **h**, **i**, **j** aux liaisons présentes dans les molécules **A** et **B**.
- Les nombres d'ondes et la forme des signaux **a** et **g** sont différents. Expliquer pourquoi.

3) Spectre RMN :

- A partir de l'analyse des multiplicités de quelques signaux, attribuer les spectres de RMN des **documents 3 et 4** aux composés **A** et **B**.
- Représenter la formule semi-développée de **B**.
- En justifiant la réponse, associer à chaque groupe d'atomes d'hydrogène équivalents du composé **B**, leur signal dans le spectre RMN.

4) On réalise l'oxydation du composé **B** à l'aide d'un oxydant introduit en défaut.

a) Quel produit obtient-on principalement ?

b) Justifier que le tracé d'un spectre IR du produit obtenu, après extraction du mélange réactionnel et purification, est une technique tout à fait appropriée pour vérifier sa pureté.

5) On réalise à présent l'oxydation du composé **B** à l'aide d'un oxydant introduit en excès.

a) Quel produit obtient-on principalement ?

b) Justifier que le tracé d'un spectre RMN du produit obtenu est alors une technique plus appropriée pour vérifier sa pureté que le tracé de son spectre IR.

6) Identification :

a) Identifier **G**, puis écrire l'équation de la réaction conduisant à **E** à partir de **D** et de l'éthanol.

b) Le composé **E** est extrait du mélange réactionnel puis purifié. Quelle technique spectroscopique paraît la plus indiquée pour vérifier la pureté du produit et éventuellement les fonctions présentes dans l'impureté ?

Données :

- Le vin est un mélange principalement constitué d'eau et d'éthanol.

Tableau I : bandes d'absorption de quelques liaisons en infrarouge

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité	Liaison	Nombre d'ondes σ (cm^{-1})	Intensité
O-H _{libre}	3580-3650	F; fine	C=O _{ester}	1700-1740	F
O-H _{lié}	3200-3400	F; large	C=O _{aldéh. cétone}	1650-1730	F
C _{tri} -H	3000-3100	M	C=O _{acide}	1680-1710	F
C _{tri} -H _{aromat.}	3030-3080	M	C=C _{aromat.}	1450-1600	M
C _{tét} -H	2800-3000	F	C _{tét} -H	1415-1470	F

Tableau II : déplacement chimique δ (ppm) de quelques protons

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	Ar-H	7-9	C-CH ₂ -O-CO	4,1
CH ₃ -C-O	1,4	-CO-OH	8,5-13	C-CH ₂ -CO-O	2,2
CH ₃ -C-O-CO	1,3	R-OH	0,5-5,5	C-CH ₂ -Ar	2,7
R-CO-H	9,9	Ar-OH	4,2-7,1	C-CH ₂ -C	1,3
C-CH-Ar	3,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH ₂ -C _{cycle}	1,5

Ar désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

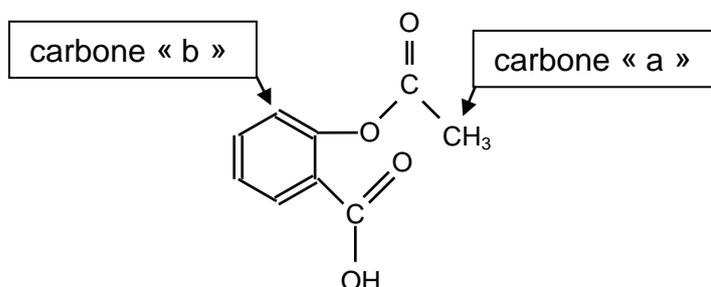
R désigne un radical alkyle et -CO- correspond au groupe C=O

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

1. Spectre RMN de la molécule d'aspirine.

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

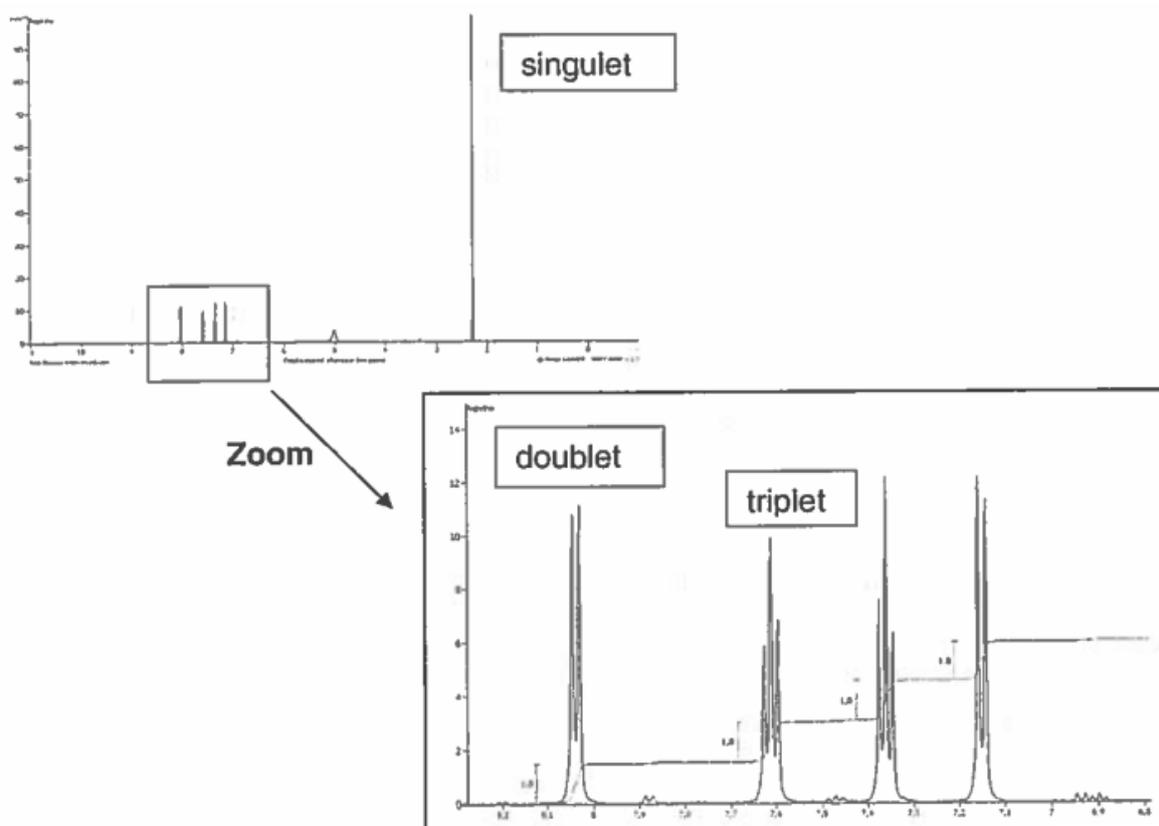
1.2. Deux carbone particuliers sont repérés par les lettres « a » et « b » dans la formule de la molécule d'aspirine reproduite ci-dessous :



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



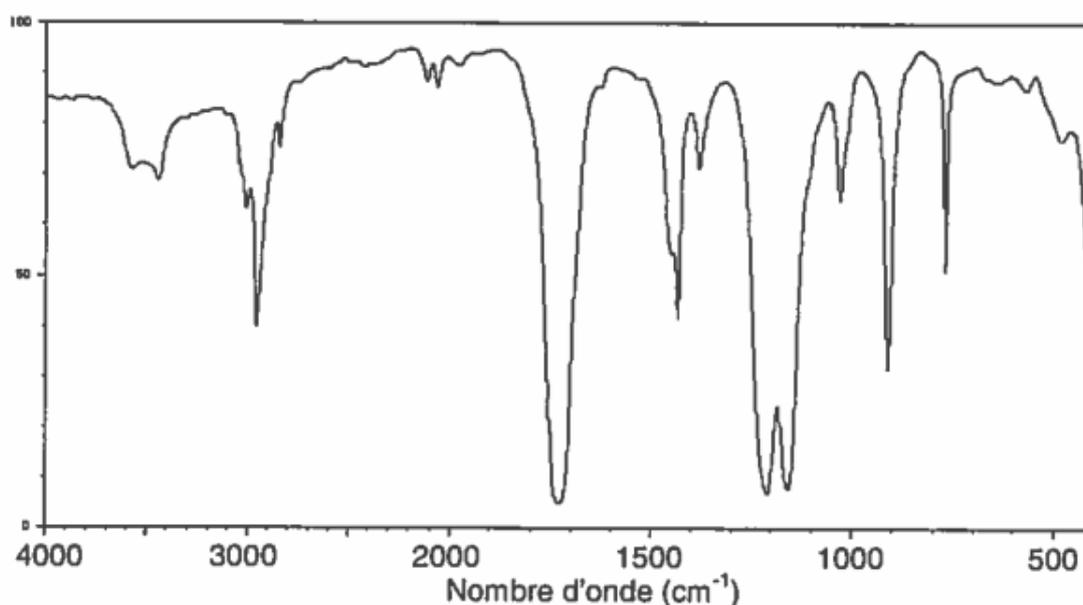
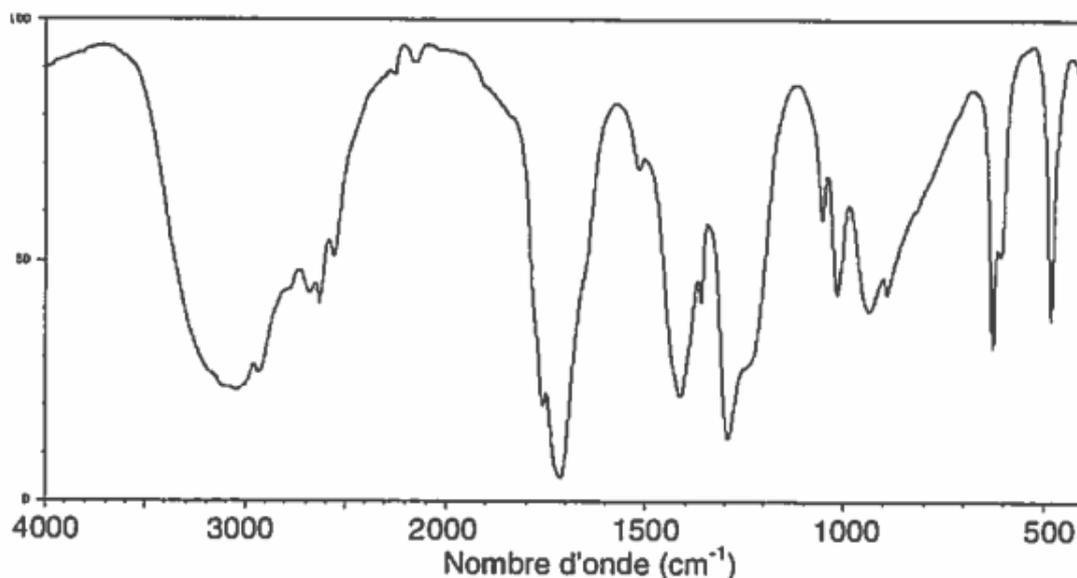
2. Spectre IR de la molécule d'acide éthanoïque.

L'autre produit issu de la synthèse de l'aspirine est l'acide éthanoïque de formule brute C₂H₄O₂.

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

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 éthanoïque en justifiant.

Document 3 : spectres IR de l'acide éthanoïque 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