

Structure des molécules organiques.

Tout chimiste organicien est amené à identifier et caractériser un composé, que ce soit un produit de réaction relativement simple ou une substance naturelle complexe dont la structure n'a pas été encore établie. Pour élaborer une structure, le chimiste dispose d'un ensemble de méthodes d'analyse, chimiques ou physiques.

La première étape consiste à déterminer la formule brute. On procède pour cela à une analyse élémentaire et on évalue la masse molaire grâce à la spectrométrie de masse.

Parallèlement à cette analyse, on cherche à acquérir un maximum d'informations sur les propriétés physico-chimiques du composé : températures de changement d'état, indice de réfraction, pouvoir rotatoire, solubilité dans différents solvants, propriétés acido-basiques..... Ces données permettent d'envisager la présence ou non de certaines fonctions organiques dans la molécule.

La deuxième étape de l'identification d'un composé consiste à établir sa formule semi-développée, qui précise la structure du squelette carboné et la position des différents groupes caractéristiques. A l'heure actuelle, l'élaboration d'une structure fait appel aux techniques spectroscopiques, qui présentent l'avantage d'être rapides, précises et de nécessiter peu de produits. Les plus utilisées sont la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). L'interprétation du spectre infrarouge permet de déterminer la présence de certains groupes caractéristiques et l'exploitation du spectre RMN permet de déterminer le squelette carboné de la molécule.

Dans une première partie, on illustrera certaines de ces techniques et dans une deuxième partie on s'intéressera à la structure spatiale des molécules organiques et ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques.

En annexe sont regroupées des données numériques, une table de déplacements chimiques en RMN du proton et une table de nombres d'onde de vibration moléculaire (IR).

Première partie : Détermination de la structure des molécules organiques.

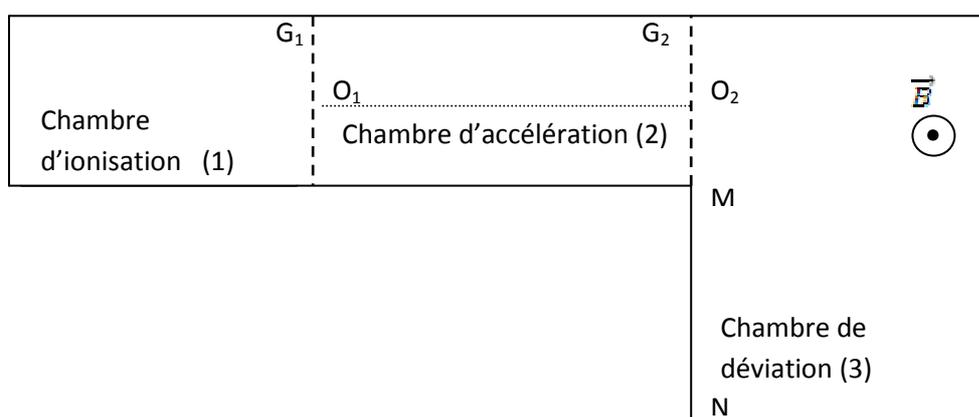
A - Détermination de la structure de l'acide crotonique.

La détermination de la formule brute est effectuée à partir d'un spectre de masse qui permet de déterminer la masse molaire et d'une analyse élémentaire. Puis l'utilisation des spectres RMN permet de déterminer la structure exacte de l'acide crotonique. On s'intéressera également dans cette partie à un isomère de l'acide crotonique, l'acide méthacrylique que l'on peut identifier en mesurant son indice de réfraction.

I - Spectrométrie de masse ; détermination de la masse molaire

Dans le spectromètre de masse, les molécules organiques en phase gazeuse sont bombardées par un flux d'électrons. Des ions positifs sont formés et séparés en fonction de leur masse. La formule moléculaire exacte est déterminée à partir des masses de ces ions.

Le spectrographe de masse à secteur magnétique est constitué de plusieurs parties :



- La chambre d'ionisation (1) dans laquelle, sous l'effet d'un bombardement électronique, l'acide crotonique y est fragmenté et ionisé en cations de charge $q = +e$; pour comprendre le principe du spectromètre de masse, on s'intéresse ici à deux de ces ions, de masses respectives m_1 et m_2 . On considère qu'à la sortie de cette chambre, en O_1 , la vitesse des ions est négligeable ;
- La chambre d'accélération (2) dans laquelle ces ions sont accélérés entre O_1 et O_2 sous l'action d'un champ électrique uniforme \vec{E} créé par une différence de potentiel $U = V_{G1} - V_{G2}$ établie entre les deux grilles G_1 et G_2 ;
- La chambre de déviation (3) dans laquelle les ions sont déviés par un champ magnétique uniforme \vec{B} de direction perpendiculaire au plan de la figure et venant vers nous. Un collecteur d'ions constitué d'une plaque photosensible est disposé entre M et N.

Les chambres sont sous vide. On négligera le poids des ions devant les autres forces.

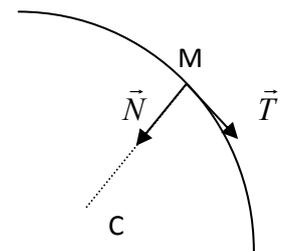
1. Donner l'expression de la force électrostatique \vec{F} s'exerçant sur un ion, en fonction de e (charge élémentaire) et \vec{E} . Comment doit être orienté le champ électrique \vec{E} pour que cet ion soit accéléré dans la chambre (2) ?
2. Définir le travail W de la force \vec{F} entre O_1 et O_2 , et le calculer en fonction de e , E (module de \vec{E}) et O_1O_2 .
3. Sachant ce travail est relié à la différence de potentiel $U = V_{G_1} - V_{G_2}$ appliquée entre G_1 et G_2 par $W = eU$, quel doit être le signe de la différence de potentiel $U = V_{G_1} - V_{G_2}$ pour que les ions soient accélérés entre O_1 et O_2 ? Exprimer la norme de \vec{E} en fonction de U et O_1O_2 .
4. Rappeler l'expression de l'énergie cinétique E_c d'un ion de masse m et de vitesse v .
5. D'après le théorème de l'énergie cinétique, la variation d'énergie cinétique $E_c(B) - E_c(A)$ d'un point matériel entre deux points A et B est égale au travail de la résultante des forces s'appliquant sur ce point matériel entre A et B . Appliquer ce théorème à un ion de charge e et de masse m entre O_1 et O_2 . En déduire les expressions des vitesses v_1 et v_2 des ions de masses respectives m_1 et m_2 lorsqu'ils arrivent en O_2 en fonction de m_1 , m_2 , e et U .

L'action d'un champ magnétique uniforme \vec{B} sur une particule chargée de charge q et de vitesse \vec{v} entraîne une force appelée force de Lorentz et donnée par la relation : $\vec{f} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$. L'opérateur \wedge se nomme vectoriel. La force \vec{f} est caractérisée par :

- une direction orthogonale au plan (\vec{v}, \vec{B}) ,
 - un sens tel que le trièdre $(q\vec{v}, \vec{B}, \vec{f})$ soit direct,
 - un module $f = |q| \cdot v \cdot B \cdot |\sin(\vec{v}, \vec{B})|$, où (\vec{v}, \vec{B}) désigne l'angle entre \vec{v} et \vec{B} .
6. Montrer que le travail de la force de Lorentz est nul.
 7. En déduire, en utilisant le théorème de l'énergie cinétique énoncé plus haut, que le champ magnétique n'agit pas sur le module de la vitesse de la particule et donc que le mouvement de la particule est un mouvement uniforme dans la chambre de déviation.

Pour étudier ce mouvement, on utilise le repère de Frenet (M, \vec{T}, \vec{N}) , où \vec{T} est le vecteur unitaire tangent à la trajectoire, dans le sens de la vitesse, et \vec{N} est le vecteur unitaire normal à la trajectoire (voir schéma ci contre).

On appelle rayon de courbure au point M la longueur $\rho(M) = CM$ qui représente le rayon du cercle tangent à la courbe en M .



Dans le repère de Frenet, les vecteurs vitesse et accélération sont donnés par les expressions :

$$\vec{v} = v\vec{T} \quad \text{et} \quad \vec{a} = \frac{v^2}{\rho} \vec{N} + \frac{dv}{dt} \vec{T}$$

8. Donner les expressions des vitesses et accélérations des ions de masse m_1 et m_2 en fonction de v_1 , v_2 , ρ_1 et ρ_2 .
9. Appliquer la deuxième loi de Newton à chacun de ces ions et en déduire que la trajectoire de chaque ion est un cercle de rayon ρ_1 ou ρ_2 . Donner les expressions de ρ_1 et ρ_2 en fonction de

m_1 , m_2 , e , U et B . Reproduire le schéma de la chambre de déviation et y représenter les trajectoires des deux ions.

10. On observe sur la plaque photographique des taches T_i correspondant aux impacts des ions provenant de l'ionisation de l'acide crotonique. L'impact le plus éloigné du point O_2 est dû au cation le plus lourd appelé ion moléculaire (molécule ayant perdu un électron). On mesure une distance $O_2T = 0,676$ m. En déduire la masse de cet ion ainsi que la masse molaire moléculaire de l'acide crotonique.

Données : $U = 4,00 \cdot 10^3$ V $B = 0,250$ T

11. Une analyse précise de la plaque photographique permet de détecter une tache moins intense, plus éloignée de O_2 et distante de la précédente de 3,60 mm. A quelle masse molaire cette tache correspond-elle ? Donner une interprétation à ce résultat.

Pour la suite du problème, on considèrera que la masse molaire moléculaire de l'acide crotonique vaut $M = 86,0$ g.mol⁻¹.

II - Analyse élémentaire ; détermination de la formule brute

C'est Antoine Lavoisier, en 1784, qui imagina cette méthode qui consiste à brûler le composé et recueillir et analyser les produits de la combustion. Cette combustion permettait de montrer la présence ou l'absence d'atomes de carbone et d'hydrogène et donnait une idée approximative de l'abondance de chacun d'entre eux. En 1831, Liebig trouva une méthode de combustion contrôlée : les vapeurs organiques étaient brûlées quantitativement au contact d'oxyde de cuivre. Avec cette méthode, les chimistes pouvaient déterminer avec précision le pourcentage de chacun des éléments chimiques présents dans un composé organique. Cette méthode présentait cependant l'inconvénient d'utiliser de 0,5 g à 1 g de substance. Pregl, en 1911, améliora considérablement les différents instruments et accessoires (en particulier la sensibilité de la balance utilisée) ce qui permit de n'utiliser que 3 à 4 mg de produit. Cette méthode lui valut le prix Nobel en 1923.

L'analyse qualitative de l'acide crotonique noté A n'a révélé la présence que de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Afin de déterminer les quantités de chacun de ces éléments, on effectue une oxydation complète, à l'air, d'une masse $m_A = 0,910$ g du composé A. Dans les conditions normales de température et de pression ($P = 1$ atm = 101325 Pa et $T = 0^\circ\text{C} = 273,15$ K), on recueille à l'aide de pièges absorbants un volume $V_{\text{CO}_2} = 0,950$ L de dioxyde de carbone et une masse $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,572$ g d'eau.

12. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydation du composé A noté $C_xH_yO_z$.
13. En déduire les quantités de matière en dioxyde de carbone et en eau formées en fonction de x et y .
14. Le volume d'un gaz parfait est lié à sa pression par la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ où P est la pression du gaz (exprimée en Pascal), V son volume (en m³), n sa quantité de matière (en mole), T sa température (en Kelvin) et R une constante appelée la constante des gaz parfaits : $R = 8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹. En supposant que le dioxyde de carbone est un gaz parfait, déterminer la quantité de matière en CO_2 recueillie lors de la réaction de combustion. En déduire x .
15. En utilisant la masse d'eau formée par la réaction, déterminer y .
16. Exprimer la masse molaire de A en fonction de x , y et z . En déduire z .
17. Donner la formule brute de A.

III - Structure de l'acide crotonique.

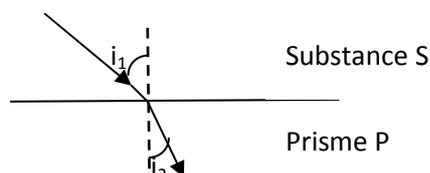
18. Le composé A est un acide carboxylique conjugué. Rappeler la nature de la fonction acide carboxylique ; qu'est-ce qu'une molécule conjuguée ?
19. En déduire les deux formules semi-développées possibles de A. Donner également les formes topologiques de ces composés.
20. L'un de ces deux composés noté A_1 présente l'isomérisie géométrique Z/E. Lequel ? Représenter ses deux isomères. L'isomère E est appelé usuellement l'acide crotonique.
21. Pour vérifier la structure de A_1 , on réalise le spectre RMN du proton de ce composé. Son spectre RMN comporte les signaux suivants :
 - Doublet intégrant pour 3 H à $\delta = 1,9$ ppm.
 - Doublet intégrant pour 1 H à $\delta = 5,9$ ppm.
 - Multiplet intégrant pour 1 H à $\delta = 7,1$ ppm.
 - Singulet élargi intégrant pour 1 H à $\delta = 12$ ppm.Identifier et attribuer chaque signal à un groupe de protons de la molécule A_1 .
22. Décrire l'allure du spectre RMN du proton de l'autre composé noté A_2 . On précisera le nombre de signaux, la multiplicité et le nombre de protons résonnants pour chaque signal, et le déplacement chimique correspondant.

IV- Identification d'un composé liquide par mesure de l'indice de réfraction

23. Ce composé A_2 , appelé usuellement acide méthacrylique, est à température ambiante un liquide incolore d'odeur âcre de température de fusion $T_f = 14^\circ\text{C}$ et de température d'ébullition $T_{eb} = 162^\circ\text{C}$. On peut donc l'identifier en mesurant son indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe tel que celui présenté ci-dessous :

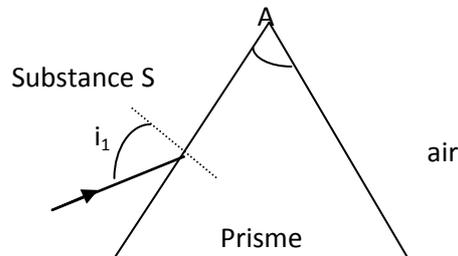


Le réfractomètre d'Abbe mesure l'angle de réfraction i_2 d'un rayon lumineux qui est relié à l'angle d'incidence i_1 selon les lois de Snell - Descartes. Le dioptre considéré ici est l'interface formée par la substance S dont on veut déterminer son indice de réfraction n_S et le prisme P qui a un indice de réfraction n_P élevé ($n_P > n_S$).



Donner la loi de Snell-Descartes relative à la réfraction, liant i_1 , i_2 , n_s et n_p .

24. En réalité, pour observer le rayon réfracté, il s'avère indispensable d'utiliser un système optique tel qu'une lunette et un oculaire. Les rayons lumineux doivent donc traverser l'interface prisme - air, induisant ainsi un autre changement de direction des rayons lumineux au niveau de ce nouveau dioptre.



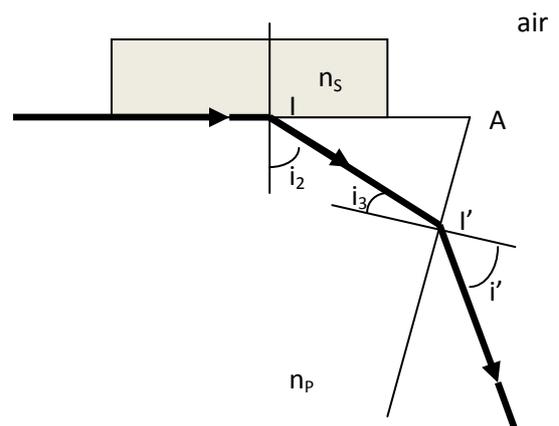
A quelle condition sur i y aura-t-il un faisceau émergent du prisme ? On cherchera une inégalité entre i_1 , n_{air} , n_p , n_s et A (angle au sommet du prisme).

Pour répondre à cette question, il vous est demandé de faire un schéma, d'y faire apparaître les différentes grandeurs physiques intéressantes, de mettre en évidence le problème de l'existence d'un faisceau émergent et d'obtenir une relation littérale.

Sachant que $n_p = 1,7$, $n_s = 1,3$, $A = 61,0^\circ$ et $n_{\text{air}} = 1,0$, calculer la valeur minimum de l'angle d'incidence i_1 pour qu'il existe un faisceau émergent du prisme.

25. Dans le réfractomètre d'Abbe, l'angle d'incidence i_1 est de 90° ; on dit que le rayon lumineux arrive sous incidence rasante. Déterminer alors la relation permettant de calculer i_2 en fonction des indices n_s et n_p .

Le réfractomètre d'Abbe est constitué d'un prisme d'angle au sommet $A = 61^\circ$ et d'indice de réfraction $n_p = 1,7$. On dépose une goutte de la substance à analyser (composé A_2) sur le prisme et la mesure de l'angle de réfraction i' permet de déterminer n_s . On mesure $i' = 6,4^\circ$. On prendra $n_{\text{air}} = 1$.



26. Déterminer la relation entre i_2 , i_3 et A .
 27. En déduire l'expression de i_3 en fonction de A , n_s et n_p .
 28. Donner la relation entre i' et i_3 et enfin entre i' , A , n_p et n_s .
 29. En déduire la valeur de l'indice de réfraction de l'acide méthacrylique.

B - Détermination de la structure de trois isomères de fonction par spectroscopie infrarouge et RMN.

La spectroscopie infrarouge est une technique de mesure de plus en plus utilisée pour le suivi de réactions chimiques ou de procédés industriels. Dans un premier temps on s'intéresse au principe de

la mesure de spectres d'absorption vibrationnelle. Dans un deuxième temps on identifiera la nature de deux composés isomères grâce aux spectres infrarouge.

I - Principe de l'absorption vibrationnelle.

30. Cette spectroscopie est une spectroscopie d'absorption. Citer un exemple de spectre mettant en évidence le phénomène d'absorption.
31. La lumière visible est constituée de radiations ou ondes électromagnétiques perceptibles par l'œil. Rappeler le domaine de longueurs d'onde dans le vide correspondant à la lumière visible.
32. Le domaine infrarouge utilisé en spectroscopie correspond à des ondes de longueur d'onde dans le vide comprises entre 2,5 et 15 μm . Donner la relation entre la longueur d'onde dans le vide d'une onde électromagnétique et l'énergie du photon qui lui est associé. En déduire l'intervalle en énergie correspondant au domaine des ondes infrarouges. On exprimera les énergies en Joules et en eV.

L'énergie d'une molécule est une somme de quatre termes correspondant à :

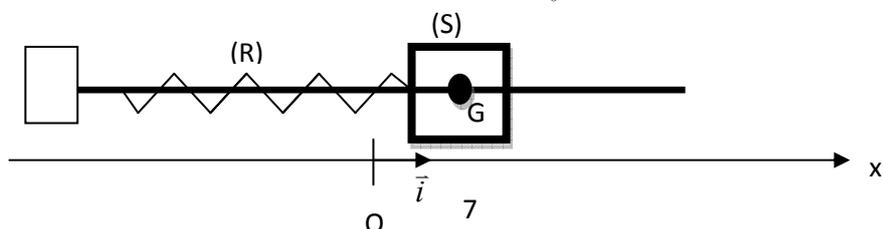
- l'énergie électronique E_e de la molécule,
 - l'énergie de vibration E_v due aux oscillations effectuées par les noyaux autour de leur position d'équilibre,
 - l'énergie de rotation E_R de la molécule autour de son centre de masse,
 - l'énergie de translation E_t de la molécule.
33. Les énergies électroniques, de vibration et de rotation sont quantifiées. Donner une définition de ce terme « énergie quantifiée ».
 34. La différence d'énergie ΔE_e entre deux niveaux électroniques est typiquement de 10 eV, celle entre deux niveaux de vibration ΔE_v de 10^{-1} eV et celle entre deux niveaux de rotation ΔE_r de 10^{-3} eV. Montrer que la spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption vibrationnelle.

Pour illustrer cette énergie de vibration on suppose l'analogie entre la liaison chimique et un oscillateur harmonique linéaire. On se propose d'étudier d'abord un oscillateur élastique, puis d'appliquer cette étude à une molécule diatomique.

Un solide (S) de masse m , de centre d'inertie G, peut glisser sans frottement sur un axe horizontal. Il est accroché à un ressort (R) à spires non jointives, de raideur $k = 4,0 \text{ N.m}^{-1}$ et de longueur à vide ℓ_0 , dont l'autre extrémité est fixe. L'ensemble constitue un oscillateur élastique horizontal, non amorti.

La masse du ressort est négligeable devant m , et (S) entoure l'axe de telle sorte que G se trouve sur celui-ci. On note O l'abscisse de G lorsque (S) est à l'équilibre.

La force de rappel d'un ressort s'écrit : $\vec{F} = -k(\ell - \ell_0)\vec{i}$



On étudie le mouvement de translation de (S) dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Le solide est écarté de 10 cm de sa position d'équilibre et abandonné sans vitesse initiale à la date $t = 0$ s.

35. Reproduire le schéma du dispositif expérimental ci-dessus. Représenter, sans souci d'échelle, les forces en G s'exerçant sur le solide (S).

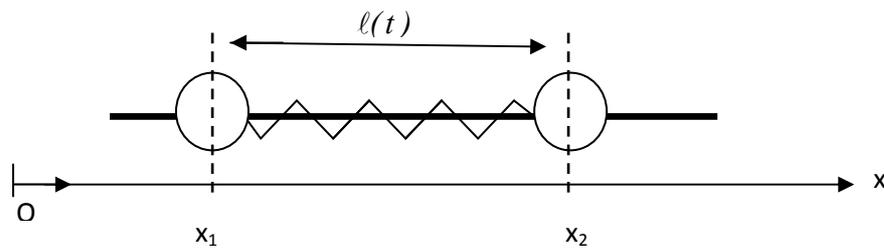
36. En appliquant la deuxième loi de Newton au solide (S), montrer que l'équation différentielle régissant le mouvement de son centre d'inertie G s'écrit $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$.

37. Une solution de l'équation différentielle peut s'écrire sous la forme $x(t) = X_m \cos\left(\frac{2\pi t}{T_0} + \varphi\right)$, où X_m est l'amplitude et φ la phase initiale.

Retrouver l'expression de la période T_0 en fonction de m et k .

38. Calculer les valeurs de X_m et de φ .

On s'intéresse maintenant aux vibrations d'une molécule diatomique hétéronucléaire. Pour modéliser ces vibrations, on considère que chaque atome se déplace dans un mouvement harmonique. La liaison est représentée par un ressort sans masse de raideur k qui relie les deux atomes 1 et 2 de la molécule. On note (Ox) l'axe parallèle à la liaison, $x_1(t)$ représente à l'instant t la position de l'atome 1 de masse m_1 , et $x_2(t)$ représente celle de l'atome 2 de masse m_2 .



On note $\ell(t)$ la distance entre les deux atomes à l'instant t et ℓ_e la distance à l'équilibre.

39. Faire le bilan des forces s'exerçant sur l'atome 1, puis sur l'atome 2.

40. En appliquant la deuxième loi de Newton à l'atome 1, établir l'équation différentielle du mouvement liant $\frac{d^2x_1}{dt^2}$ à $\ell(t)$.

41. En appliquant la deuxième loi de Newton à l'atome 2, établir l'équation différentielle du mouvement liant $\frac{d^2x_2}{dt^2}$ à $\ell(t)$.

42. Exprimer $\ell(t)$ en fonction de $x_1(t)$ et $x_2(t)$; en déduire une relation entre leurs dérivées secondes respectives.

43. En déduire que le mouvement vibratoire peut être décrit par l'équation :

$$\mu \frac{d^2\ell}{dt^2} = -k(\ell - \ell_e) \text{ où l'on introduit la masse réduite } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} .$$

44. Par analogie avec la question 37, donner l'expression de la période de vibration T_{vib} et de la fréquence de vibration f_{vib} du système en fonction de k et μ .

45. En spectroscopie moléculaire, on préfère introduire le nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde dans le vide d'une onde électromagnétique de fréquence f . Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} . Montrer qu'il existe une relation de proportionnalité entre σ et f . Quelle fréquence exprimée en Hz correspond à un nombre d'onde de 1 cm^{-1} ?
46. Les nombres d'onde de vibration des molécules Br-Rb et Kr-Rb sont respectivement 181 cm^{-1} et 13 cm^{-1} . La différence de valeurs entre ces deux nombres d'onde peut-elle se justifier par la différence entre les masses du brome et du krypton ? Justifier.
47. Que pouvez-vous en déduire sur les valeurs des constantes de raideur de ces deux liaisons ?
48. Sachant que le krypton fait partie de la famille des gaz rares (dernière colonne de la classification périodique), que le brome est un halogène (avant-dernière colonne) et le rubidium un métal alcalin (première colonne), la différence des nombres d'onde ou des fréquences vibrationnelles est-elle surprenante ?
49. Dans l'éthanol, on cherche à étudier le mouvement de l'atome d'hydrogène du groupe OH par rapport au reste de la molécule. Donner la formule semi-développée de l'éthanol. Quelles sont alors les masses m_1 et m_2 à considérer ?
50. En raisonnant sur la masse réduite μ , montrer que le mouvement de l'atome H est approximativement ce qu'il serait si H était attaché à une masse infinie par une liaison dont la constante de raideur est caractéristique de la liaison OH. En déduire l'expression et la valeur de μ .
51. Calculer alors k pour cette liaison sachant que $\sigma_{\text{OH}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$.
52. Sachant que le nombre d'onde de la molécule H_2 est $\sigma = 4160 \text{ cm}^{-1}$, estimer celui de la molécule HD (où D représente le deutérium, isotope lourd de H, dont le noyau est constitué d'un proton et d'un neutron).

Pour répondre à cette question, il vous appartient de modéliser la situation physique. Il est par exemple attendu que :

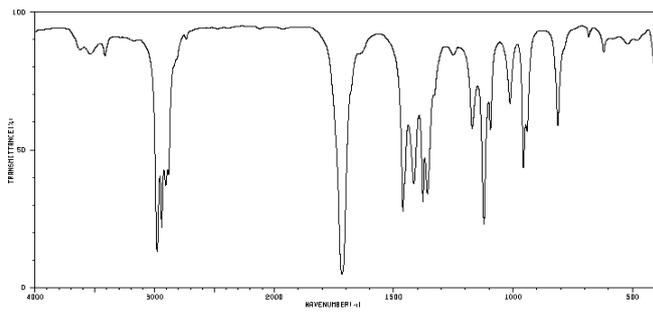
- vous choisissiez les notations que vous utilisez en attribuant un nom à chacune des grandeurs physiques que vous êtes amené à introduire,
- que vous précisiez les lois physiques que vous appliquez et les éventuelles hypothèses et approximations que vous utilisez,
- que les éventuels calculs soient menés sous forme littérale, avec pour objectif final d'obtenir une valeur numérique.

II – Application : identification de la structure de trois isomères.

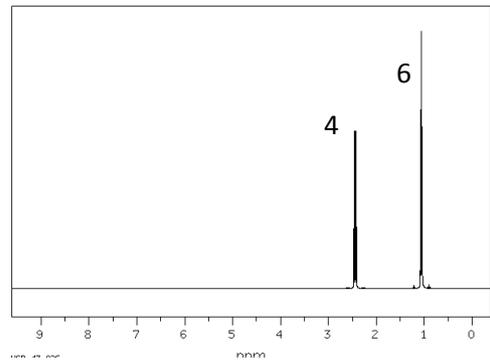
On s'intéresse ici, à trois composés notés A, B et C de même formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

On dispose des spectres RMN et IR de ces trois composés donnés ci-dessous.

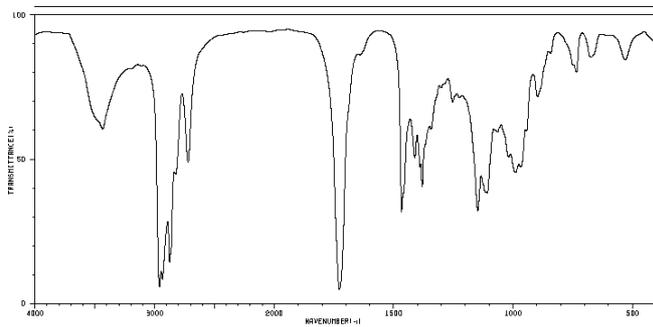
53. A partir de l'étude des spectres IR, identifier la nature de la fonction oxygénée présente dans A et B ; quelle est la fonction organique présente dans C ?
54. En utilisant les spectres RMN, déterminer les formules semi-développées de ces composés.



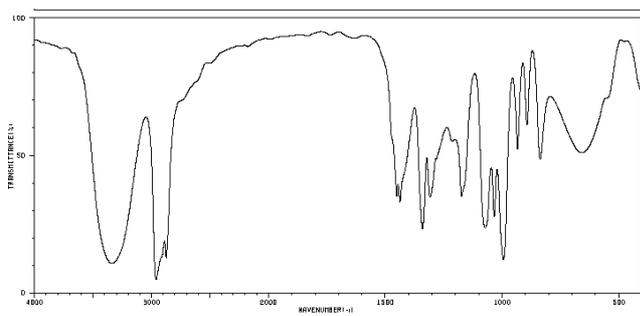
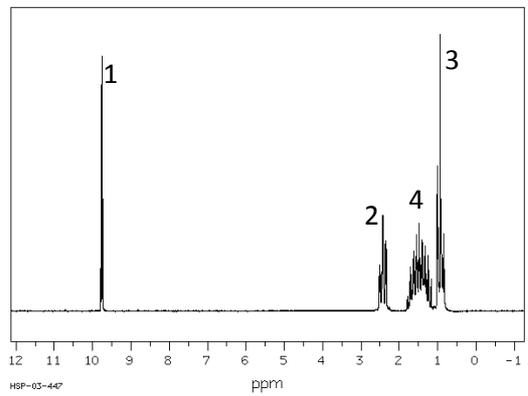
spectre IR de A



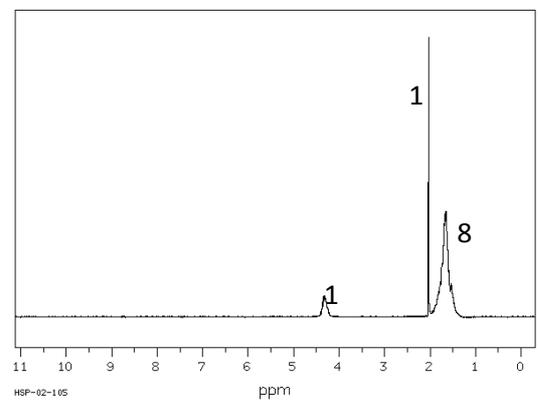
spectre RMN de A



spectre IR de B
spectre RMN de B



spectre IR de C



spectre RMN de C

Deuxième partie : structure spatiale des molécules organiques.

Dans cette partie on s'intéresse à la stéréochimie des molécules organiques, c'est-à-dire à l'influence de la position dans l'espace des différents atomes d'une molécule sur ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques.

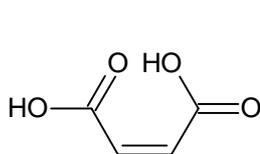
A- Diastéréoisométrie géométrique.

On parle de diastéréoisométrie géométrique ou stéréoisométrie Z/E lorsqu'une molécule contient une double liaison C=C sur laquelle chaque atome de carbone possède deux substituants différents. La présence de la double liaison empêche la rotation de la liaison C-C, ce qui conduit à une molécule plane possédant deux configurations possibles.

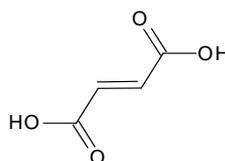
55. Donner un exemple simple de deux diastéréoisomères géométriques.

I – Propriétés physiques de l'acide maléique et de l'acide fumarique.

Les acides maléique et fumarique sont deux acides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



Acide maléique



Acide fumarique

L'acide maléique, obtenu par synthèse, est utilisé dans la formation de polyesters et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans certains détergents. Son isomérisation en milieu acide conduit à l'acide fumarique, produit présent dans les fruits et légumes.

Les températures de fusion et les solubilités dans l'eau à 25°C de ces deux acides sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

composé	Température de fusion (°C)	Solubilité (g.L ⁻¹)
Acide maléique	131	780
Acide fumarique	287	6,30

56. Représenter les formules semi-développées des deux acides précédents en faisant apparaître tous les doublets d'électrons, liants ou non-liants.
57. En déduire une interprétation de la différence des températures de fusion.
58. Donner le schéma de Lewis et la géométrie de la molécule d'eau. L'eau est-elle un solvant polaire ou apolaire ? Justifier.
59. Interpréter la différence de solubilité des deux acides dans l'eau.

II – Propriétés acido-basiques de l'acide maléique et fumarique.

60. Ces deux acides, notés MalH₂ et FumH₂, sont des diacides dont les pK_A sont donnés en annexe. Que constate-t-on dans le cas de l'acide fumarique ?
61. Donner les diagrammes de prédominance de l'acide maléique et de l'acide fumarique.

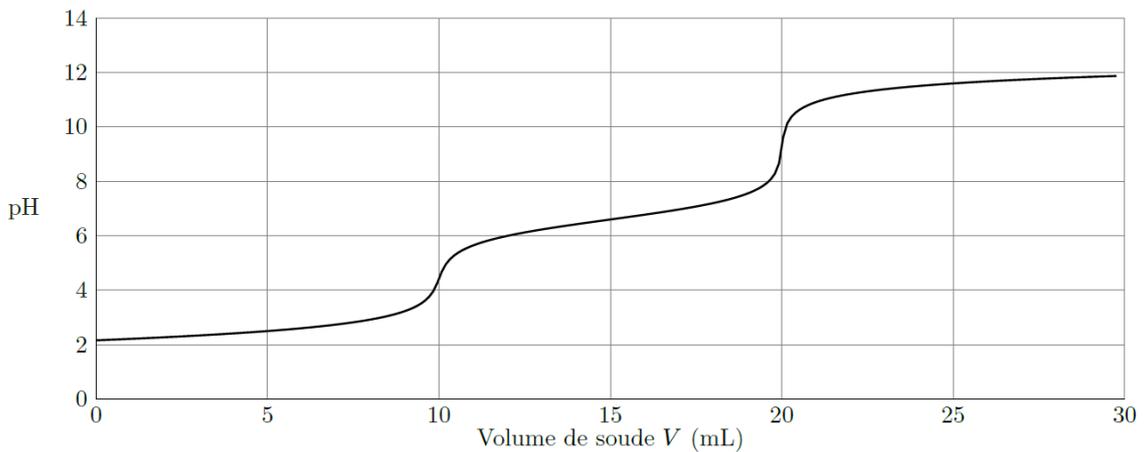
Pour comparer les propriétés acido-basiques de ces deux acides, on souhaite réaliser le dosage de V₀ = 100 mL d'une solution d'acide maléique de concentration C₀ = 1,00.10⁻² mol.L⁻¹ et le dosage de V₀ = 100 mL d'une solution d'acide fumarique de même concentration C₀ = 1,00.10⁻² mol.L⁻¹. Pour cela, on dispose au laboratoire du matériel, des produits et des solutions suivantes :



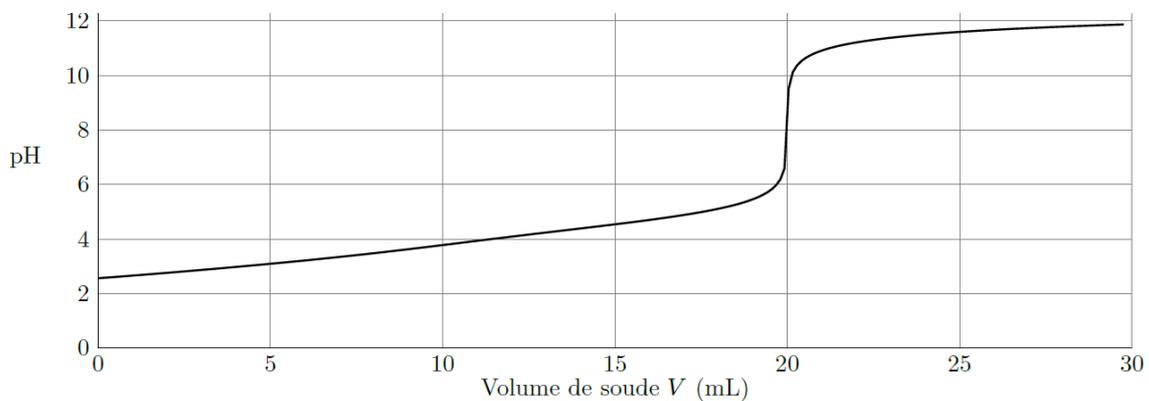
produits	Acide maléique	Acide fumarique	Solution d'hydroxyde de sodium à 1,00.10 ⁻² mol.L ⁻¹	Solution d'hydroxyde de sodium à 1,00.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹
matériel	Béchers 50 mL, 100 mL, 200 mL, 250 mL	Burettes 25 mL, 50 mL	Fioles jaugées 50 mL, 100 mL, 200 mL	Pipettes à deux traits 10 mL, 20 mL.
	balance	spatule	Sabot de pesée	pH-mètre + électrodes
	Agitateur magnétique	Eau distillée		

62. Etablir un protocole expérimental permettant de réaliser le dosage d'un des deux acides.

On donne ci-dessous les courbes simulées des titrages acido-basiques de 100 mL de solution d'acide maléique (ou fumarique) de concentration C₀ = 1,00.10⁻² mol.L⁻¹ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C = 1,00.10⁻¹ mol.L⁻¹.



titrage de l'acide maléique



titrage de l'acide fumarique

Etude de la courbe de titrage de l'acide maléique :

63. Déterminer le pH aux deux équivalences ; en utilisant le diagramme de prédominance établi précédemment, donner l'espèce prédominante. En déduire les réactions de titrage ayant eu lieu sur chaque partie de la courbe. Retrouver la valeur de la concentration de l'acide maléique.

Etude de la courbe de titrage de l'acide fumarique :

64. A partir de la valeur du pH lu à l'équivalence, donner la ou les réaction(s) ayant eu lieu au cours du titrage. Comment peut-on retrouver la valeur de la concentration de l'acide fumarique ?
65. Donner une interprétation de la différence observée sur ces deux courbes.

III – Isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique.

Dans certaines conditions l'acide maléique s'isomérisé en acide fumarique. Pour essayer de comprendre ce phénomène, on réalise les manipulations suivantes :

- Préparer 3 tubes à essai notés A, B et C contenant chacun 2.5 g d'acide maléique solide et 5 mL d'eau. Boucher les tubes à essai et agiter jusqu'à dissolution complète de l'acide. Introduire dans les tubes A et B 10 gouttes d'eau de dibrome. Boucher et agiter.
- Placer le tube A à l'obscurité et les tubes B et C sous une lampe UV pendant 20 minutes.

On observe la formation de cristaux blancs dans le tube B.

66. Proposer une méthode expérimentale permettant de récupérer et d'identifier les cristaux formés.
67. Cette identification permet de vérifier la formation d'acide fumarique ; quels sont les facteurs permettant l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique ? Pourquoi l'acide fumarique obtenu précipite-t-il ?

Ce phénomène d'isomérisation en présence de lumière sur la molécule de rétinol est à l'origine du mécanisme de la vision.

B- Stéréoisomérie optique.

On parle de stéréoisomérie optique dans le cas par exemple de molécules possédant un ou plusieurs atomes de carbone asymétriques. Ces molécules sont dites chirales ; un objet chiral est un objet non superposable à son image dans un miroir plan. La chiralité d'une molécule se manifeste par une propriété physique : l'activité optique. Quand une lumière polarisée rectilignement traverse une substance chirale, la direction du plan de polarisation est déviée. L'appareil utilisé pour mesurer cette déviation est appelé polarimètre.



Pour illustrer ces propriétés on s'intéresse ici à différents sucres.

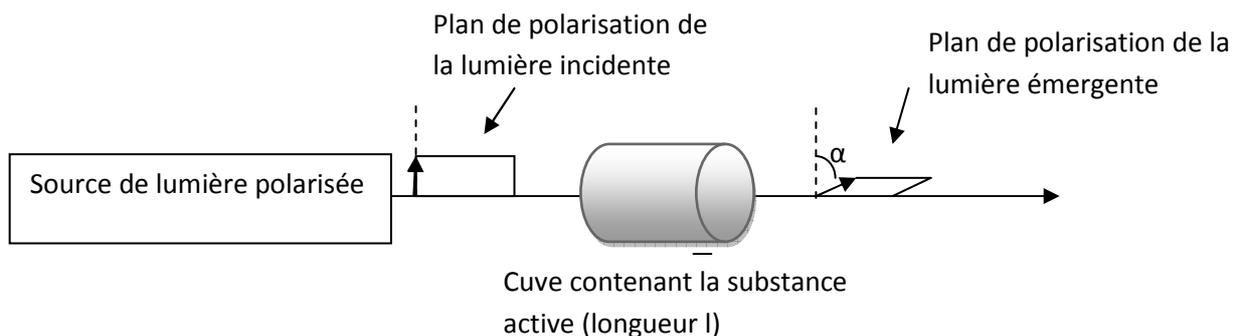
I – Dénombrement et représentation des stéréoisomères de configuration :

68. Représenter en formule semi-développée ou topologique le 2,3,4-trihydroxybutanal. Indiquer sur cette représentation les différents atomes de carbone asymétriques. Quel est le nombre de stéréoisomères de configuration de ce sucre ?
69. Représenter ces différents stéréoisomères et donner la relation de stéréoisomérie qui les lie.

II – Dosage polarimétrique d'une solution de glucose.

70. Le glucose est un sucre de formule brute $C_6H_{12}O_6$ aussi appelé le 2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal. Donner une représentation (semi-développée ou topologique) de la molécule de glucose et faire apparaître les carbones asymétriques.

Le glucose, composé chiral, possède une activité optique caractérisée par un pouvoir rotatoire que l'on cherche à déterminer. Ce pouvoir rotatoire correspond à l'angle α dont est dévié le plan de polarisation de la lumière incidente :



Le pouvoir rotatoire α dépend des conditions expérimentales : concentration, longueur de la cuve, longueur d'onde de la lumière utilisée et température. Mais, de nombreuses substances suivent la loi de Biot : $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \ell C$

avec α : pouvoir rotatoire en degrés

ℓ : longueur de la cuve en dm

C : concentration massique de la substance active en $g \cdot mL^{-1}$

$[\alpha]_{\lambda}^T$: pouvoir rotatoire spécifique de la substance active à la température T et pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , exprimé en $^{\circ} \cdot g^{-1} \cdot mL \cdot dm^{-1}$.

Pour vérifier cette loi de Biot, on dispose d'une solution de sérum glucosé à 10% utilisée dans le traitement de l'hypoglycémie ou en tant que véhicule pour apport thérapeutique en période opératoire (le pourcentage indiqué est un pourcentage massique).

71. Connaissant la densité de cette solution, $d = 1,03$, déterminer la concentration massique en $g \cdot L^{-1}$ en glucose de ce sérum.

A partir du sérum appelé solution mère, on réalise des solutions diluées pour lesquelles on mesure avec le polarimètre de Laurent le pouvoir rotatoire. La cuve utilisée a une longueur $\ell = 2,00$ dm. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

V_m (mL)	50,0	40,0	30,0	20,0	10,0
V_{H_2O} (mL)	0	10,0	20,0	30,0	40,0
C ($g \cdot L^{-1}$)					
α ($^{\circ}$)	10,90	8,72	6,54	4,36	2,18

V_m est le volume de solution mère prélevée et V_{H_2O} le volume d'eau rajoutée. C est la concentration de la solution fille obtenue et α son pouvoir rotatoire.

72. Recopier et compléter le tableau.
73. A partir de ces mesures, vérifier que la solution de glucose suit la loi de Biot et déterminer son pouvoir rotatoire exprimé en $^{\circ} \cdot g^{-1} \cdot mL \cdot dm^{-1}$.
74. On souhaite se servir des résultats précédents pour déterminer la concentration et le pourcentage massique d'une solution de glucose dont le flacon n'est pas étiqueté. On mesure alors avec le polarimètre de Laurent le pouvoir rotatoire de cette solution en utilisant toujours un tube de longueur 2,00 dm. On lit $\alpha = 5,40^{\circ}$. En déduire la concentration massique en glucose de cette solution et son pourcentage massique.
75. Cette méthode de dosage du glucose n'est pas toujours valable. Elle ne convient pas, par exemple dans le dosage du glucose d'un jus de fruit. Proposer une explication.

III- Dosage du glucose dans un jus de fruit .

Pour doser le glucose contenu dans un jus de fruit, on réalise les manipulations suivantes :

- Prélever à l'aide d'une pipette 10,0 mL de jus de fruit ; les verser dans une fiole jaugée de 200 mL ; rincer la pipette et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
 - Prélever à la pipette 10,0 mL de la solution préparée à l'étape précédente ; les introduire dans un bécher de 100 mL ; y ajouter à la pipette 20,0 mL d'une solution de diiode de concentration $0,030 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, puis environ (éprouvette graduée) 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Agiter puis attendre 30 minutes.
 - Ajouter ensuite 10 mL (éprouvette graduée) d'une solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On observe l'apparition d'une coloration brune caractéristique de la présence de diiode.
 - Remplir une burette de 25 mL avec une solution de thiosulfate de sodium à $0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Effectuer le dosage du diiode jusqu'à disparition de la coloration brune ; pour plus de précision, rajouter au cours du titrage quelques gouttes d'empois d'amidon qui forme un complexe bleu avec le diiode ; l'équivalence est détectée lorsque la solution devient incolore. On note le volume équivalent $V_{eq} = 10,3 \text{ mL}$.
76. Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux couples I_2/I^- et $RCOO^-/RCOH$; en déduire l'équation-bilan de la réaction entre le glucose et le diiode en milieu basique. On admettra que le diiode est ici en excès.
 77. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de titrage entre le diiode et le thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
 78. En déduire la concentration en glucose contenu dans la solution préparée à la première étape, puis la concentration massique en glucose dans le jus de fruit.

ANNEXE

Caractéristiques des éléments :

Élément	H	C	O	Br	Kr	Rb
Numéro atomique	1	6	8			
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1.0	12.0	16.0	80.0	84	85
électronégativité	2.1	2.5	3.5			

Masses molaires des isotopes de H (u = unité de masse atomique) :

$$M(^1\text{H}) = 1,00782 \text{ u}$$

$$M(^2\text{H}) = M(\text{D}) = 2,01410 \text{ u}$$

Constantes physiques :

$$\text{Célérité de la lumière : } c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{Constante de Planck : } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\text{Charge élémentaire : } e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Constante d'Avogadro : } N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Données chimiques :

Constantes d'acidité :

acide	maléique	fumarique
pK _{A1}	1,8	3,0
pK _{A2}	6,6	4,5

Couple redox :

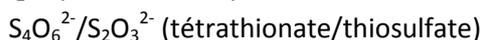


Table de déplacements chimiques en RMN du proton :

Déplacements chimiques moyens de quelques types de protons
 (δ est exprimé en ppm par rapport au TMS pris comme référence)
 R est un groupe aliphatique saturé ; Ar est un groupe aromatique.

Protons CH ₃	δ	Protons CH ₂	δ	Protons CH	δ
Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :	
CH ₃ -C	0,9	CH ₂ -C	1,3	CH-C	1,5
CH ₃ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,15	CH ₂ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,3	CH-C-OH(ou OR)	1,6-2
CH ₃ -C-Ar	1,25	CH ₂ -C-Ar	1,6	CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -C-OH(ou OR)	1,15-1,3	CH ₂ -C-OH(ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:	
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -C=C	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
CH ₃ -CO-OR	2,0	CH ₂ -C=C	2,6	CH-C=N	2,7
CH ₃ -CO-OH	2,1	CH ₂ -CO-OR	2,2	CH-CO-OH	2,6
CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2-2,1	CH ₂ -CO-OH	2,35	CH-CO-R	2,5-2,7
CH ₃ -C=C=O		CH ₂ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,2	CH-Ar	3,0
CH ₃ -CO-R	2,0	CH ₂ -C=C=O		CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -Ar	2,1-2,2	CH ₂ -CO-R	2,4		
CH ₃ -CO-Ar	2,3-2,4	CH ₂ -Ar	2,4		
	2,6	CH ₂ -CO-Ar	2,7		
			2,9		
Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome	
CH ₃ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,3	CH ₂ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,5	CH-NH ₂ (ou NR ₂)	2,9
CH ₃ -NH-COR	2,8-2,9	CH ₂ -NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,8-4,1
CH ₃ -OR	3,3	CH ₂ -OR	3,4	CH-OR	3,7
CH ₃ -OH	3,4	CH ₂ -OH	3,6	CH-OH	3,9
CH ₃ -OCOR	3,7	CH ₂ -OCOR	4,2	CH-OCOR	4,8-5,1
CH ₃ -OAr	3,8	CH ₂ -OAr	4,0	CH-OAr	4,0
CH ₃ -NO ₂	4,3	CH ₂ -NO ₂	4,4	CH-NO ₂	4,5-4,7
Protons liés à un C insaturé:	δ	Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.			
-C=CH	1,8-3,1	OH	NH		
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5	Amine aliphatique (RNH ₂ , R ₂ NH-) : 0,6-5,0		
ArH	6,5-8,2	Phénol (ArOH) : 4,5-7,1	Amine aromatique (ArNH ₂ , ArNH-) : 2,9-4,7		
	(benzène : 7,27)	Amides (-CO-NH ₂ , CO-NH-) : 6,0-8,5			
RCH=O	9,5-10,0	Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5			
ArCH=O	9,7-10,5				

Table des nombres d'onde de vibrations moléculaires

Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Nature de la vibration	Intensité
Alcools et phénols	O-H libre	3650-3590	élongation	Variable et fine
Alcools et phénols	O-H assoc.	3400-3200	élongation	Forte et large
Acides	O-H assoc.	3300-2500	élongation	Forte et très large
HC=CH ou C=CH alcènes	C-H	3040-3010	élongation	Moyenne
-CH ₃ alcanes	C-H	≅ 2960 ≅ 2870	élongation asym. élongation sym.	Forte Forte
-CH ₂ - alcanes	C-H	≅ 2925 ≅ 2850	élongation asym. élongation sym.	Forte Moyenne à forte
Aldéhydes	C-H	2900-2800 2775-2700	élongation élongation	Faible Moyenne
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	Forte
Aldéhydes	C=O	1715-1690	élongation	Forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	élongation	Forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	Forte
Acides	C=O	1725-1700	élongation	Forte
Amides	C=O	1650-1700	élongation	Forte
Esters	C=O	1750-1730	élongation	Forte
Alcanes	C-C	1000-1200	élongation	Forte
Alcènes	C=C	1675-1645	élongation	Moyenne
Alcyne	C≡C	2100-2260	élongation	fine