

Polycopié de cours et notes de cours autorisés

Exercice 1 (3,5 points)

Un acide carboxylique est extrait des feuilles de rhubarbe et isolé à partir d'une solution aqueuse sous forme de cristaux blancs (**A**).

L'analyse de ce produit montre qu'il contient 19,0 % de C, 4,8% d'H, 76,2 % d'O (% en masse).

De plus, on observe une perte de masse lorsque le produit est porté à 100 °C: 1 g de **A** donne alors 0,71 g de **B**. Par dissolution de **B** dans l'eau, on peut réobtenir **A**.

- que pouvez-vous déduire concernant **A** et **B** des résultats des analyses ?
- comment expliquez-vous la perte de masse de la forme **A** lorsqu'elle chauffée à 100°C ?
- donnez une formule structurale pour **B**.

$$C : 19,0 / 12 = 1,58$$

$$H : 4,8 / 1 = 4,8$$

$$O : 76,2 / 16 = 4,76$$

$$\rightarrow (C H_3 O_3)_n \text{ et } MM = 63 n \text{ g.mol}^{-1}$$

1 g du composé chauffé à 100 °C donne 0,71 g de **B** et donc 0,29 g d'H₂O, soit 18 n gramme de H₂O. Il y a donc perte d'une molécule de H₂O par structure élémentaire de formule brute CH₃O₃, donc **B** a une formule brute de : (CHO₂)_n

Raisonnons en chimiste : seul n = 2 peut donner une structure rationnelle : HOOC-COOH (acide oxalique, composé **B**).

Le composé **A** est donc l'acide oxalique dihydraté.

Exercice 2 (3 points)

Un composé organique, ne contenant ni azote ni phosphore, contient 64,86 % de carbone et 13,51 % d'hydrogène (pourcentages en masse). Une solution de 25 g de benzène contenant 80 mg de ce composé congèle à 5,28 °C (constante cryoscopique du benzène : 5,1 kg K / mol, température de congélation du benzène pur : 5,5 °C).

- donner la formule brute de ce composé
- donner toutes les formules développées possibles
- nommer ces composés

$$C : 64,86 \% : 64,86 / 12 = 5,41$$

$$H : 13,51 \% : 13,51 / 1 = 13,51$$

$$\text{donc } O : 21,63 \% : 21,63 / 16 = 1,35$$

$$\Delta T = K C / MM \rightarrow MM = K C / \Delta T = 5100 \cdot 0,08 / 25 / (5,5 - 5,28) = 74 \text{ g.mol}^{-1}$$

Donc il s'agit bien de C₄H₁₀O₁.

Formules semi-développées possibles

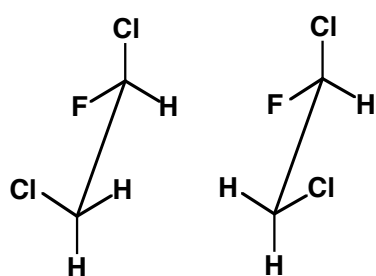
CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂OH butan-1-ol (1-butanol ou n-butyl alcohol)

CH₃ - CH₂ - CHOH - CH₃ butan-2-ol (2-butanol ou sec-butyl alcohol) ! R et S

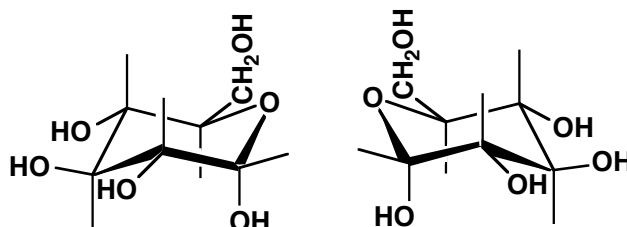
$(\text{CH}_3)_3 - \text{COH}$	2-méthylpropan-2-ol (2-propanol, 2-méthyl ou tert-butyl alcohol)
$(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$	2-méthylpropan-1-ol (1-propanol, 2-méthyl ou isobutyl alcohol)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	éthoxyéthane ou oxyde de diéthyle (ethyl ether)
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1-méthoxypropane (methyl propyl ether)
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH} - (\text{CH}_3)_2$	2-méthoxypropane (methyl isopropyl ether)

Exercice 3 (2,5 points)

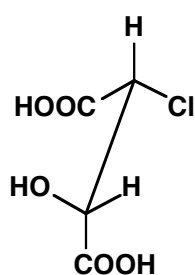
Attribuer à chaque paire ci-dessous l'une des qualifications suivantes : énantiomères, diastéréoisomères, conformères :



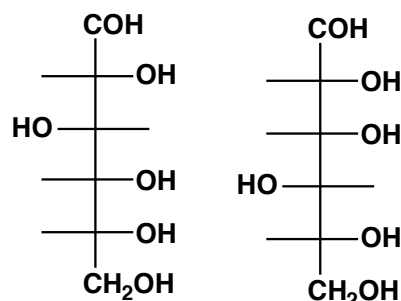
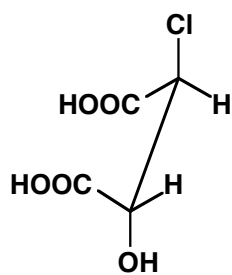
a)



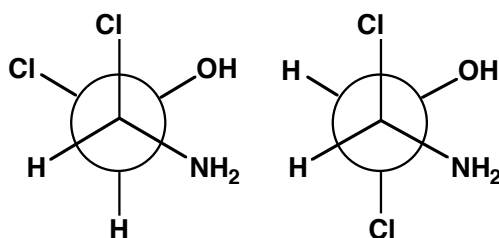
b)



c)



d)



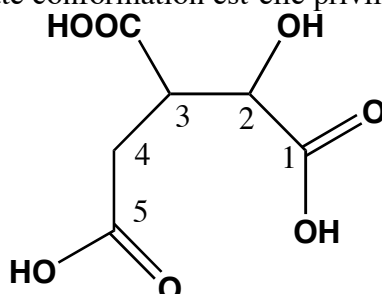
e)

a)	conformères
b) et c)	énantiomères
d) et e)	diastéréoisomères

Exercice 4 (6 points)

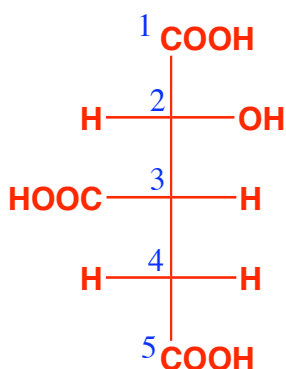
On considère l'acide isocitrique $\text{HOOC-CHOH-CH}(\text{HOOC})\text{CH}_2\text{-COOH}$

1. Dessiner la représentation de Fisher du stéréoisomère de configuration 2R, 3S, en plaçant le carbone n°1 au sommet de l'axe vertical.
2. Ce stéréoisomère sera-t-il dextrogyre ou lévogyre ?
3. En fait, ce stéréoisomère se trouve la plupart du temps sous la conformation dessinée ci-dessous. Pourquoi cette conformation est-elle privilégiée ?



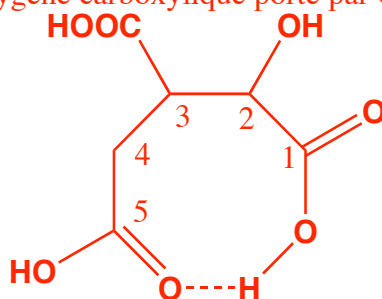
4. L'acide en position 1 sera-t-il plus fort ou plus faible que l'acide en position 5 ? Justifier votre réponse.
5. La déshydratation du stéréoisomère 2R, 3S conduit à deux diastéréoisomères éthyléniques **A** et **B**, respectivement de configuration Z et E. Représentez le stéréoisomère Z. Quels sont les atomes obligatoirement situés dans un même plan, obligatoirement hors de ce plan ? Quels sont les atomes qui ont la possibilité d'être dans ce plan, par quelle interaction ? Prenez en compte les effets mésomères !!

1.



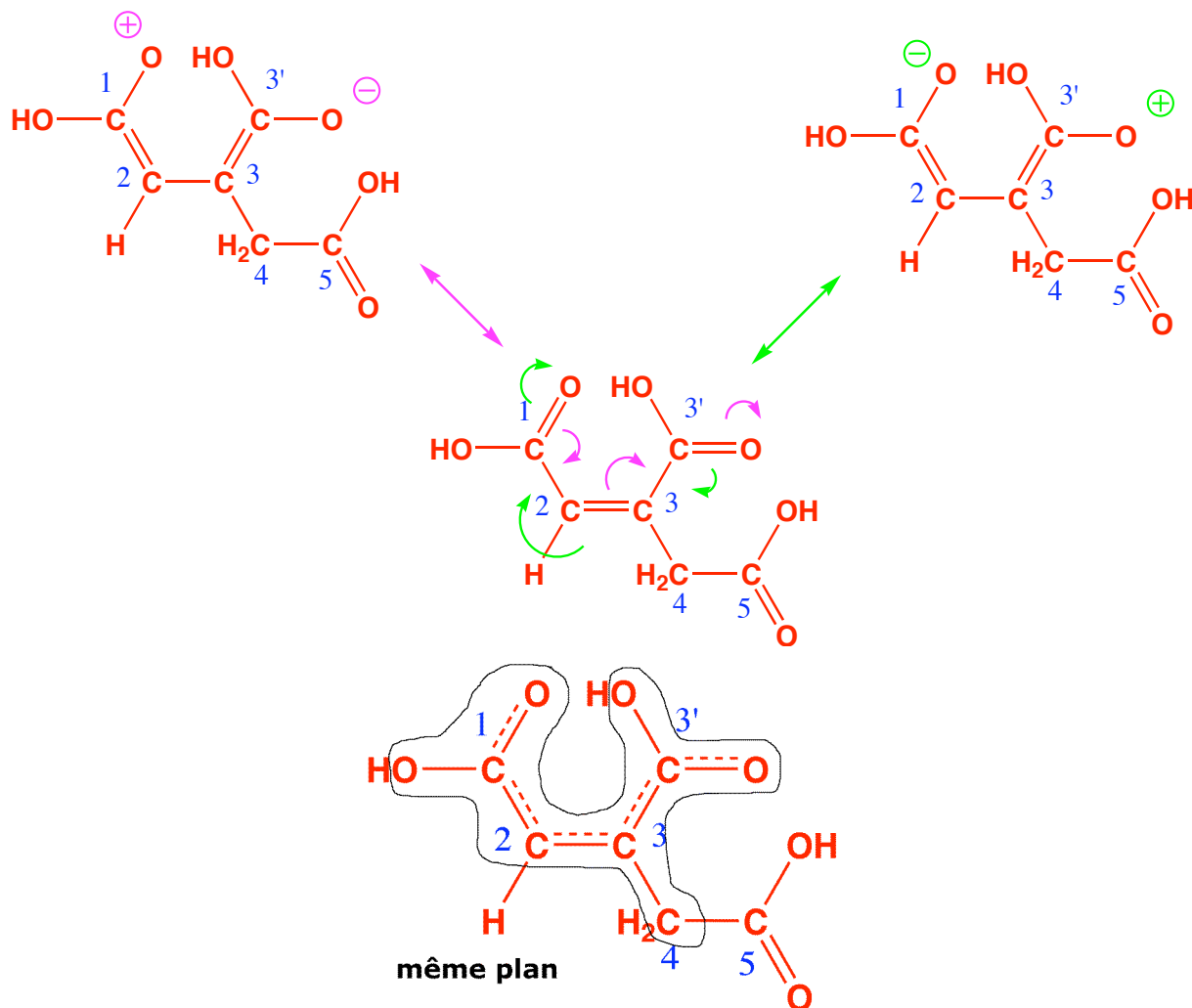
2. Le caractère dextrogyre ou lévogyre est expérimental, rien ne permet de le prévoir sur base de la configuration, ou de la représentation dessinée

3. La conformation dessinée est privilégiée grâce à la liaison hydrogène existant entre l'hydroxyle porté par C_1 et l'oxygène carboxylique porté par C_5 .



4. L'acide en position 1 sera plus fort que l'acide en position 5. En effet, le groupe OH en C₂ est inductif accepteur et rend plus mobile l'hydrogène carboxylique porté par le carbonyle voisin.

5. Le composé A est de configuration Z dessiné ci-dessous :

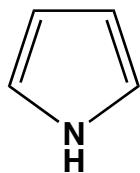


La planéité de cette structure conjuguée n'affecte pas tous les atomes :

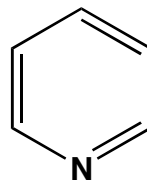
- les atomes obligatoirement dans le plan sont : C₁ et les deux oxygènes liés à C₁, C₂, H lié à C₂, C_{3'} et les deux oxygènes liés à C_{3'}, C₄
- deux des trois substituants, H, H, et COOH, portés par C₄ sont obligatoirement hors de ce plan
- les H des groupes COOH en C₁, C_{3'} et le groupe COOH en position 5 ont la possibilité d'être dans ce plan grâce à une liaison hydrogène entre les groupes carboxyliques.

Exercice 5 (3 points)

1. Donner les différentes formes mésomères et l'hybride de résonance du pyrrole et de la pyridine.



pyrrole

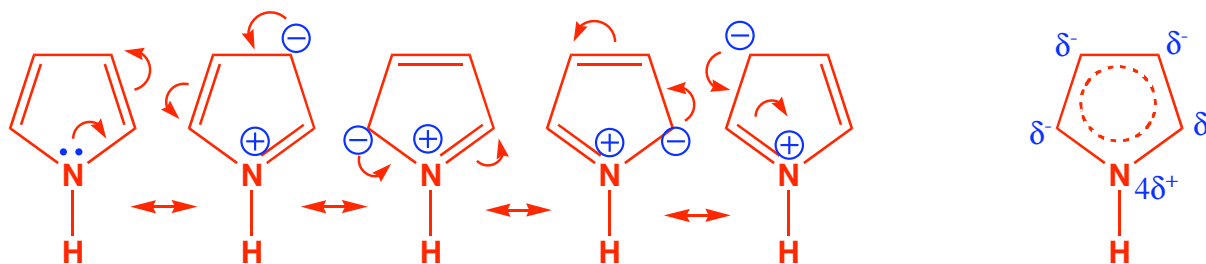


pyridine

2. Comparer la force de la basicité de ces deux molécules.

Pour mémoire, la basicité, au sens de Brønsted, est la faculté de capter un proton.

Dans le pyrrole, le doublet de l'azote participe à la délocalisation électronique, ce que traduisent les diverses formes mésomères :



Dans la pyridine, le doublet de l'azote ne peut participer à la délocalisation électronique, on retrouve néanmoins les formes mésomère suivantes :



La pyridine sera évidemment plus basique que le pyrrole

Exercice 6 (2 points)

Il a été dit au cours que la polarisabilité augmentait les vitesses de réaction S_N1 et S_N2 . Expliquez cette influence en quelques lignes.

La polarisabilité d'une liaison est sa capacité à devenir polarisée, sous l'effet d'une autre molécule polarisée. Une liaison polarisée, ou devenue polarisée, va être plus facilement rompue.

Donc, plus une liaison est polarisable, plus l'énergie d'activation de sa rupture lors d'une réaction S_N1 ou S_N2 sera faible, plus la vitesse en sera grande.