# L'alanine en infrarouge

Bac S 2016 Polynésie (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 10**

**1.1.1** Justifier que le nom officiel de l'alanine est l'acide 2-aminopropanoïque.

La chaîne carbonée la plus longue compte trois atomes de carbone : radical « propan ».

La molécule porte le groupe carboxyle $-COOH$ : c'est un acide carboxylique, d'où « acide …oïque ». Le carbone de ce groupe porte le numéro 1.

Le groupe amino $-NH_2$ est fixé sur le carbone voisin, numéroté 2 : préfixe « 2-amino ».

Le nom est donc bien acide 2-aminopropanoïque.

**PIÈGE**
Compter seulement deux carbones dans la chaîne : le carbone du groupe $-COOH$ en fait partie et c'est lui qui porte le numéro 1.

**1.1.2** Pourquoi l'alanine présente-t-elle des stéréoisomères ? Donner leur représentation de Cram et préciser la relation de stéréoisomérie qui les lie.

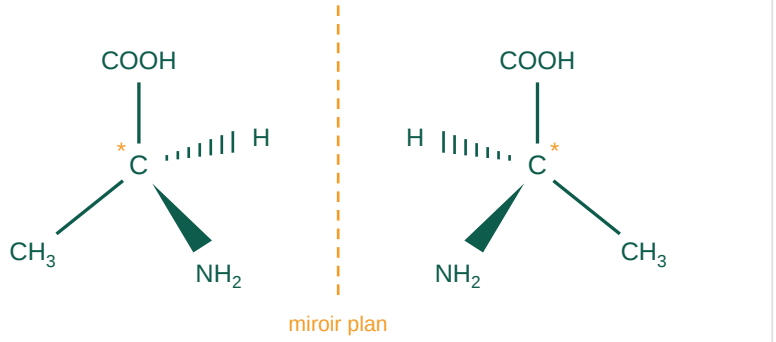
Le carbone numéro 2 est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents : $-H$, $-CH_3$, $-NH_2$ et $-COOH$. C'est un atome de carbone asymétrique, noté $C^*$.

Une molécule qui possède un seul carbone asymétrique est chirale : elle existe sous deux formes, images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables (représentations de Cram ci-dessous).

L'alanine a un carbone asymétrique : ses deux stéréoisomères sont des **énantiomères**.

**COMPRENDRE**
Les stéréoisomères de configuration (énantiomères, diastéréoisomères) et la représentation de Cram ne figurent plus au programme actuel de spécialité de Terminale.

**MÉTHODE**
Pour dessiner l'énantiomère, on trace l'image dans un miroir, ou bien on échange deux des quatre groupes portés par $C^*$. Trait plein : liaison dans le plan ; triangle plein : vers l'avant ; triangle hachuré : vers l'arrière.




**1.1.2** · Représentation de Cram des deux énantiomères de l'alanine

**1.2.1** Déterminer la catégorie de la réaction de synthèse de l'alanine.

Dans l'acide 2-bromopropanoïque, l'atome de brome porté par le carbone 2 est remplacé par le groupe $-NH_2$ ; il se forme en même temps $HBr$. Un atome est remplacé par un groupe d'atomes, sans changement du nombre de liaisons du carbone.

C'est une réaction de **substitution**.

**MÉTHODE**
Deux réactifs donnent deux produits : substitution. Deux réactifs donnent un seul produit : addition. Un réactif donne deux produits, avec apparition d'une liaison multiple : élimination.

**1.2.2** Le rendement est de 80 % et l'ammoniac est en excès. Quelle masse d'acide 2-bromopropanoïque faut-il utiliser pour synthétiser 1,0 kg d'alanine ?

**Données utiles** $m_{\text{ala}} = 1{,}0\ \text{kg}$ ; $\eta = 0{,}80$ ; $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{H}) = 1$, $M(\text{N}) = 14$, $M(\text{O}) = 16$, $M(\text{Br}) = 80\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Alanine $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ : $M_{\text{ala}} = 3\times 12 + 7\times 1 + 14 + 2\times 16 = 89\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Acide 2-bromopropanoïque $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ : $M_{\text{ac}} = 3\times 12 + 5\times 1 + 2\times 16 + 80 = 153\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'ammoniac est en excès : l'acide est le réactif limitant. D'après l'équation, une mole d'acide donne au maximum une mole d'alanine, donc $n_{\text{max}} = n_{\text{ac}}$.

Rendement : $\eta = \dfrac{n_{\text{ala}}}{n_{\text{max}}}$, d'où $n_{\text{ac}} = \dfrac{n_{\text{ala}}}{\eta} = \dfrac{m_{\text{ala}}}{\eta\, M_{\text{ala}}}$ et

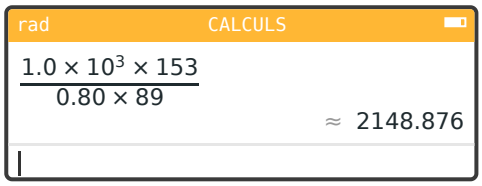
$$m_{\text{ac}} = \frac{m_{\text{ala}}\, M_{\text{ac}}}{\eta\, M_{\text{ala}}} = \frac{1{,}0\times 10^3 \times 153}{0{,}80\times 89} = 2{,}1\times 10^3\ \text{g}$$

$\boxed{m_{\text{ac}} = 2{,}1\ \text{kg}}$

**PIÈGE**
Multiplier par 0,80 au lieu de diviser : le rendement est inférieur à 1, il faut donc prévoir plus de réactif que ne l'indique la stœchiométrie.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme 1,0 kg et 80 %. Il faut plus de 2 kg d'acide pour 1 kg d'alanine car la molécule bromée est bien plus lourde (153 contre 89 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

**À LA CALCULATRICE**




**1.3** Parmi les spectres IR et RMN des composés A et B, identifier ceux de l'alanine. Justifier.

**Données utiles** C=O (acide aminé) : 1590 - 1600 $\text{cm}^{-1}$ ; N–H (acide aminé) : 2600 - 3100 $\text{cm}^{-1}$ ; O–H (acide carboxylique) : 2500 - 3300 $\text{cm}^{-1}$, bande large

**Spectre RMN attendu.** Les protons de $-\text{NH}_2$ et de $-\text{OH}$ ne donnent pas de signal ici. Il reste deux groupes de protons équivalents, donc deux signaux :

- les trois protons de $-\text{CH}_3$ ont un seul voisin (le proton de CH) : doublet ;
- le proton de CH a trois voisins (ceux de $\text{CH}_3$) : quadruplet.

Le spectre RMN de A montre un doublet vers 1,5 ppm et un quadruplet vers 3,8 ppm : il convient. Celui de B montre deux triplets : il ne convient pas.

**Spectre IR de A.** On y trouve une bande forte vers 1600 $\text{cm}^{-1}$, attribuable à C=O d'un acide aminé, et une bande large et intense entre 2500 et 3300 $\text{cm}^{-1}$, où se superposent O–H (acide carboxylique), N–H (acide aminé) et C–H. Il est compatible avec l'alanine.

Les spectres de l'alanine sont ceux du **composé A**.

**PIÈGE**
Trancher avec les seuls spectres IR : ceux de A et de B se ressemblent beaucoup. Ici c'est la multiplicité des signaux de RMN qui départage les deux composés.

**COMPRENDRE**
La spectroscopie RMN du proton ne figure plus au programme actuel de spécialité ; l'exploitation d'un spectre IR à l'aide d'une table reste exigible.

**MÉTHODE**
Règle des $(n+1)$-uplets : un groupe de protons équivalents ayant $n$ protons voisins donne un signal à $n+1$ pics. On prévoit le spectre à partir de la formule, puis on compare.

**2.1** Discuter, d'après les courbes 1 à 3, de l'influence de la masse $m$ du solide et de la constante de raideur $k$ du ressort sur les oscillations.

**Données utiles** courbe 1 : $m = 145$ g, $k = 10\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; courbe 2 : $m = 145$ g, $k = 30\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; courbe 3 : $m = 500$ g, $k = 10\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

Dans les trois expériences, les oscillations sont périodiques, de même amplitude 3 cm (fixée par l'écart initial). On compare donc les périodes $T$, lues entre deux maximums successifs :

- courbe 1 : $T_1 \approx 0{,}75$ s ;
- courbe 2 : $T_2 \approx 0{,}44$ s ;
- courbe 3 : $T_3 \approx 1{,}4$ s.

**Influence de $k$** (courbes 1 et 2, même masse) : quand $k$ passe de 10 à 30 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, la période diminue.

**Influence de $m$** (courbes 1 et 3, même raideur) : quand $m$ passe de 145 g à 500 g, la période augmente.

La période augmente avec $m$ et diminue quand $k$ augmente ; la fréquence varie donc en sens inverse.

**COMPRENDRE**
Ces lectures s'accordent avec $T = 2\pi\sqrt{m/k}$ : $k$ triplé divise $T$ par $\sqrt{3}$. Cet oscillateur, hors du programme actuel, prépare la question 2.2 : la fréquence croît avec la raideur et décroît avec la masse.

**MÉTHODE**
Pour étudier l'influence d'un paramètre, on compare deux expériences qui ne diffèrent que par ce paramètre. Les courbes 2 et 3, où $m$ et $k$ changent tous les deux, ne se comparent pas directement.

**2.2.1** Retrouver l'unité du nombre d'onde $\sigma$ par une analyse dimensionnelle.

**Données utiles** $\sigma = \dfrac{1}{2\pi c}\sqrt{\dfrac{\alpha}{\mu}}$ ; $\alpha$ en $\text{g} \cdot \text{s}^{-2}$ ; $\mu$ en g ; $c$ en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ; $\sigma = \dfrac{1}{\lambda}$

Le facteur $2\pi$ est sans dimension. En notant M, L et T les dimensions d'une masse, d'une longueur et d'un temps :

$$\left[\frac{\alpha}{\mu}\right] = \frac{\text{M} \cdot \text{T}^{-2}}{\text{M}} = \text{T}^{-2} \quad \text{donc} \quad \left[\sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}\right] = \text{T}^{-1}$$

$$[\sigma] = \frac{\text{T}^{-1}}{\text{L} \cdot \text{T}^{-1}} = \text{L}^{-1}$$

$\sigma$ est l'inverse d'une longueur, ce que confirme la relation $\sigma = \dfrac{1}{\lambda}$. Avec les unités imposées : $\dfrac{\text{s}^{-1}}{\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}} = \text{cm}^{-1}$.

$\sigma$ est homogène à l'inverse d'une longueur : il s'exprime ici en $\text{cm}^{-1}$ .

**COMPRENDRE**
L'unité SI serait le $\text{m}^{-1}$. Le sujet donne $c$ en $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et les masses en grammes pour obtenir directement des $\text{cm}^{-1}$, unité usuelle en spectroscopie IR.

**2.2.2** Calculer le nombre d'onde correspondant à la vibration d'élongation d'une liaison C–H. Comparer le résultat aux données.

**Données utiles** $m_H = 1{,}67 \times 10^{-24}$ g ; $m_C = 1{,}99 \times 10^{-23}$ g ; $\alpha = 5{,}0 \times 10^{5}\ \text{g}\cdot\text{s}^{-2}$ ; $c = 3{,}00 \times 10^{10}\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; table : C–H entre 2850 et 3020 $\text{cm}^{-1}$

Masse réduite de la liaison C–H :

$$\mu = \frac{m_C\, m_H}{m_C + m_H} = \frac{1{,}99 \times 10^{-23} \times 1{,}67 \times 10^{-24}}{1{,}99 \times 10^{-23} + 1{,}67 \times 10^{-24}} = 1{,}54 \times 10^{-24}\ \text{g}$$

Nombre d'onde :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{\alpha}{\mu}} = \frac{1}{2\pi \times 3{,}00 \times 10^{10}} \times \sqrt{\frac{5{,}0 \times 10^{5}}{1{,}54 \times 10^{-24}}} = 3{,}0 \times 10^{3}\ \text{cm}^{-1}$$

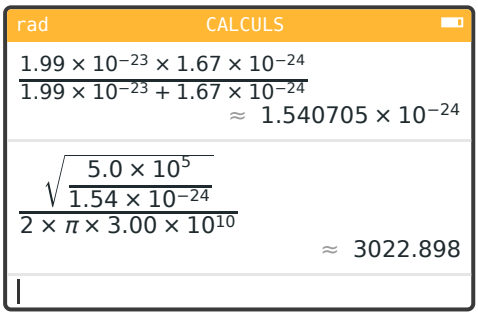
La table donne pour C–H une bande entre 2850 et 3020 $\text{cm}^{-1}$ : la valeur calculée, environ 3000 $\text{cm}^{-1}$, se situe dans cet intervalle. Le modèle est en accord avec les données.

$\sigma_{\text{C–H}} = 3{,}0 \times 10^{3}\ \text{cm}^{-1}$, compatible avec l'intervalle 2850 - 3020 $\text{cm}^{-1}$.

**PIÈGE**
Convertir en unités SI une partie seulement des données. La relation est prévue pour des grammes et des $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ : on garde les valeurs telles qu'elles sont données.

**COMPRENDRE**
$\alpha$ n'a que deux chiffres significatifs : on écrit $3{,}0 \times 10^{3}$ et non 3022. La masse réduite est très proche de $m_H$ : c'est surtout l'atome léger qui vibre.

**À LA CALCULATRICE**




**2.2.3** La liaison simple C–O absorbe vers 1300 $\text{cm}^{-1}$ et la liaison double C=O vers 1700 $\text{cm}^{-1}$. Les masses réduites étant considérées comme égales, proposer une explication.

D'après la loi de Hooke, $\sigma = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}$ : à masse réduite $\mu$ égale, $\sigma$ est proportionnel à $\sqrt{\alpha}$, donc ne dépend que de la constante de force $\alpha$ et augmente avec elle.

Comme $\sigma_{\text{C=O}} > \sigma_{\text{C–O}}$, on en déduit $\alpha_{\text{C=O}} > \alpha_{\text{C–O}}$.

Cela se comprend : une liaison double est plus forte, plus « raide », qu'une liaison simple. Comme pour le ressort de la question 2.1, une raideur plus grande donne une période plus courte, donc une fréquence et un nombre d'onde plus élevés.

La constante de force de C=O est plus grande que celle de C–O : la liaison double, plus rigide, absorbe à un nombre d'onde plus élevé.

**COMPRENDRE**
On peut chiffrer : $\alpha_{\text{C=O}}/\alpha_{\text{C–O}} = (1700/1300)^2 \approx 1{,}7$. La constante de force de la liaison double vaut un peu moins du double de celle de la liaison simple.

**À LA CALCULATRICE**

