à la recherche de la vie dans l'espace

Bac S 2017 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

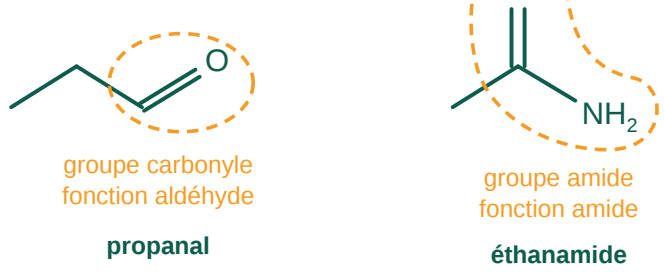
1.1 Présenter les formules topologiques du propanal et de l'éthanamide, y identifier les groupes caractéristiques et nommer les fonctions associées.

Propanal : chaîne de trois atomes de carbone, terminée par un groupe carbonyle $C{=}O$ situé en bout de chaîne. La fonction associée est la fonction **aldéhyde**.

Éthanamide : chaîne de deux atomes de carbone ; le carbone du $C{=}O$ est lié à un atome d'azote. C'est le groupe amide, associé à la fonction **amide**.

Propanal : groupe carbonyle, fonction aldéhyde. Éthanamide : groupe amide, fonction amide.

PIÈGE
En formule topologique, on n'écrit ni les atomes de carbone ni les hydrogènes qu'ils portent. Les hydrogènes liés à l'azote, eux, restent écrits : NH_2.



1.1 · Formules topologiques, groupes caractéristiques entourés

1.2 Associer, en le justifiant, chacun des deux spectres IR à l'une des deux molécules précédentes.

Données utiles $N{-}H$ amide : 3100–$3500\ cm^{-1}$, forte ; $C{-}H$: 2800–$3300\ cm^{-1}$; $C{=}O$ amide : 1650–$1740\ cm^{-1}$; $C{=}O$ aldéhyde : 1650–$1730\ cm^{-1}$

Spectre n°1 : une bande double et intense apparaît entre 3100 et $3500\ cm^{-1}$. Elle correspond aux liaisons $N{-}H$ d'un amide.

Spectre n°2 : aucune bande intense au-delà de $3100\ cm^{-1}$; on n'y voit que les bandes $C{-}H$ (un peu en dessous de $3000\ cm^{-1}$) et la bande $C{=}O$.

Des deux molécules, seul l'éthanamide possède des liaisons $N{-}H$.

Spectre n°1 : éthanamide. Spectre n°2 : propanal.

PIÈGE
La bande intense $C{=}O$, vers $1700\ cm^{-1}$, existe sur les deux spectres et les intervalles de la table se recouvrent : elle ne permet pas de trancher. L'argument attendu est la bande $N{-}H$.

MÉTHODE
Chercher d'abord ce qui distingue les deux molécules (ici les liaisons $N{-}H$), puis vérifier la présence ou l'absence de la bande correspondante sur chaque spectre.

1.3.1 Identifier, en justifiant, le site donneur et le site accepteur de doublet d'électrons mis en jeu lors de l'étape 1 du mécanisme.

Données utiles $\chi(\mathrm{O}) > \chi(\mathrm{N}) > \chi(\mathrm{C})$

L'atome d'azote de l'ammoniac porte un doublet non liant : riche en électrons, il constitue le site donneur.

L'oxygène est plus électronégatif que le carbone : la liaison $\mathrm{C{=}O}$ est polarisée et le carbone porte une charge partielle positive δ^+. Pauvre en électrons, ce carbone est le site accepteur.

Site donneur : l'atome N de $\mathrm{NH_3}$. Site accepteur : l'atome C du groupe carbonyle.

MÉTHODE
Site donneur : doublet non liant, liaison multiple ou charge négative. Site accepteur : atome lié à un voisin plus électronégatif, ou porteur d'une charge positive.

1.3.2 Compléter sur l'annexe le mécanisme de l'étape 1 à l'aide de flèches courbes.

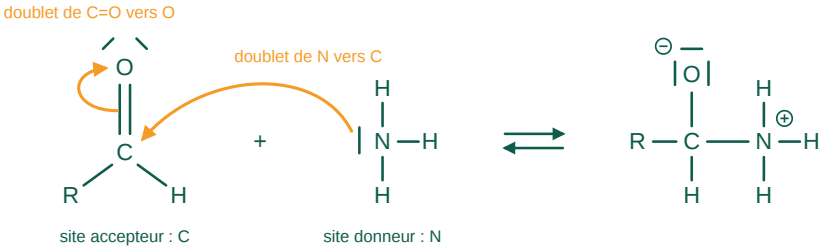
Première flèche : elle part du doublet non liant de l'azote et pointe vers l'atome de carbone. Elle traduit la formation de la liaison $\mathrm{C{-}N}$.

Seconde flèche : elle part de la double liaison $\mathrm{C{=}O}$ et pointe vers l'atome d'oxygène. L'un des deux doublets liants devient non liant sur l'oxygène, qui porte alors la charge négative.

Deux flèches courbes : du doublet de N vers C, et de la double liaison $\mathrm{C{=}O}$ vers O.

PIÈGE
Une flèche courbe part d'un doublet (non liant ou liant), jamais d'un atome ni d'une charge. Oublier la seconde flèche laisserait cinq liaisons sur le carbone.

COMPRENDRE
Contrôle par les charges du produit : N a mis son doublet en commun, il devient $\mathrm{N^+}$; O a reçu un doublet, il devient $\mathrm{O^-}$. La charge totale reste nulle.



1.3.2 · Annexe complétée : flèches courbes de l'étape 1

1.3.3 Si l'acide aminé synthétisé est la glycine, peut-on obtenir un « mélange racémique » ?

Un mélange racémique contient, en quantités égales, les deux énantiomères d'une molécule chirale.

Dans la glycine $\mathrm{H_2N{-}CH_2{-}COOH}$, le carbone lié à l'azote porte deux atomes d'hydrogène identiques : il n'est pas asymétrique. La molécule ne possède aucun carbone asymétrique, elle n'est pas chirale et n'a donc pas d'énantiomère.

Non : la glycine n'est pas chirale, il ne peut pas exister de mélange racémique.

COMPRENDRE
Chiralité, carbone asymétrique, énantiomères, mélange racémique et représentation de Cram appartenaient au programme de Terminale S. Ces notions ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.

1.3.4 Donner les représentations de Cram des molécules du mélange racémique d'acides aminés obtenu à partir du propanal.

Pour le propanal CH_3-CH_2-CHO, le groupe R est le groupe éthyle C_2H_5. L'acide aminé formé est donc $H_2N-CH(C_2H_5)-COOH$.

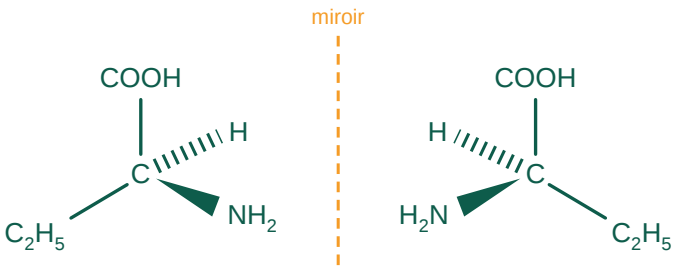
Le carbone qui porte le groupe NH_2 est lié à quatre groupes différents (H, NH_2, $COOH$ et C_2H_5) : il est asymétrique et la molécule est chirale.

Le mélange racémique contient ses deux énantiomères, images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

Les deux énantiomères de $H_2N-CH(C_2H_5)-COOH$: voir les représentations de Cram ci-dessous.

PIÈGE
R n'est pas la chaîne entière du propanal : le carbone du groupe CHO devient le carbone asymétrique. R compte donc deux atomes de carbone, pas trois.

MÉTHODE
Cram : deux liaisons dans le plan (traits pleins), une vers l'avant (triangle plein), une vers l'arrière (hachures). L'autre énantiomère s'obtient par image dans un miroir, ou en échangeant deux groupes.



1.3.4 · Représentations de Cram des deux énantiomères

2.1 Identifier la courbe donnant la conductivité σ en fonction du volume V_B de titrant ajouté, puis expliquer qualitativement son allure.

Données utiles $\lambda(HO^-) > \lambda(Na^+) > \lambda(NH_2-CH_2-COO^-)$; $\lambda(NH_3^+-CH_2-COO^-) = 0$

La solution initiale ne contient que la glycine, de conductivité molaire ionique nulle : σ vaut zéro pour $V_B = 0$. Seule la courbe A part de l'origine : c'est $\sigma = g(V_B)$. La courbe B, qui débute vers 8, est celle du pH.

Avant l'équivalence : les ions HO^- versés sont consommés. Chaque ajout apporte des ions Na^+ et forme des ions $NH_2-CH_2-COO^-$, à la place d'une espèce qui ne conduit pas. La conductivité augmente lentement.

Après l'équivalence : la réaction n'a plus lieu. Les ions Na^+ et HO^- versés s'accumulent ; comme $\lambda(HO^-)$ est bien plus grande que $\lambda(NH_2-CH_2-COO^-)$, la conductivité augmente plus vite.

Courbe A : deux portions de droite croissantes, la seconde plus pentue ; la rupture de pente repère l'équivalence.

COMPRENDRE
Les portions sont rectilignes parce que les 100 mL d'eau ajoutés rendent négligeable la dilution due au titrant : le volume total varie peu au cours du titrage.

COMPRENDRE
Deux coquilles du sujet, sans effet ici : les λ réelles sont de l'ordre de $10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, pas 10^2 ; sur l'axe de σ, la graduation placée entre 15 et 25 devrait indiquer 20.

2.2 Pourquoi la méthode de suivi pH-métrique n'est-elle pas exploitable ?

Sur la courbe B, le pH passe très progressivement d'environ 10,5 à 11,5 autour de l'équivalence : on n'observe pas de saut de pH net.

La méthode des tangentes parallèles, comme le repérage du maximum de la dérivée $\frac{\mathrm{d\,pH}}{\mathrm{d}V_B}$, ne donnerait donc pas le volume équivalent avec une précision suffisante.

Le saut de pH est trop peu marqué pour repérer précisément le volume équivalent.

COMPRENDRE
Le pH est déjà voisin de 10 avant l'équivalence et la solution titrante ne peut guère le porter au-delà de 12 : l'amplitude disponible pour un saut est faible.

2.3 Déterminer la concentration molaire C_S de la solution aqueuse de glycine en expliquant la démarche suivie.

Données utiles $V_0 = 25{,}0$ mL ; $C_B = 0{,}100\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; courbe A (Q2.1)

On trace les deux droites qui modélisent les portions rectilignes de la courbe A. L'abscisse de leur point d'intersection est le volume équivalent : $V_E = 12{,}0$ mL.

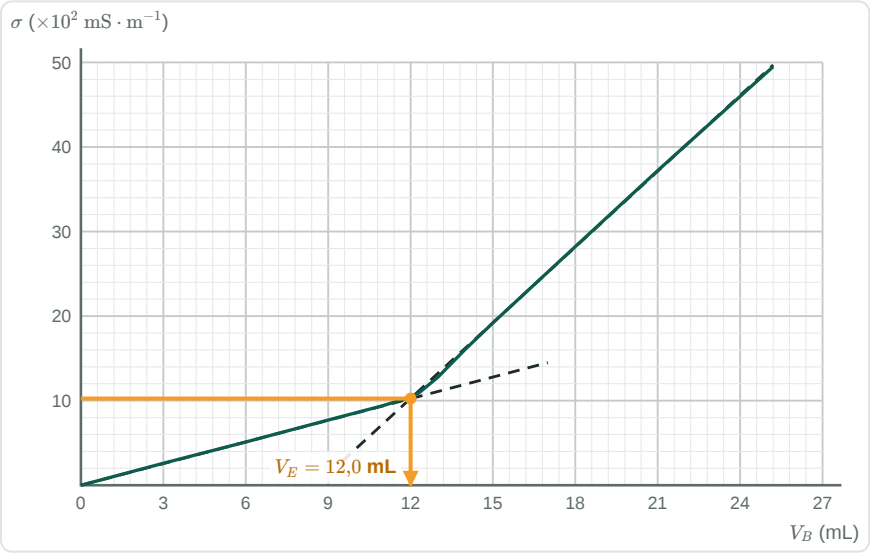
À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ici une mole pour une mole : $n(\mathrm{glycine})_{\mathrm{initial}} = n(\mathrm{HO^-})_{\mathrm{versé}}$, soit $C_S\,V_0 = C_B\,V_E$.

$$C_S = \frac{C_B\,V_E}{V_0} = \frac{0{,}100 \times 12{,}0}{25{,}0} = 4{,}80 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$C_S = 4{,}80 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

PIÈGE
Le volume à utiliser est $V_0 = 25{,}0$ mL, pas 125 mL : l'eau distillée ajoutée ne modifie pas la quantité de glycine à titrer.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme C_B, V_0 et V_E. Le dernier dépend du tracé : une lecture à 12,1 mL conduirait à $4{,}84 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, tout aussi recevable.



2.3 · Courbe A du sujet : les deux droites se coupent à l'équivalence

À LA CALCULATRICE

