

Problème de chimie. Correction.

1.1. La formule semi développée de la triméthylamine $\text{CH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ (0,5 point)

1.2. Dans cette molécule, les neuf atomes d'hydrogène ont exactement le même environnement. Ils sont donc tous équivalents pour la RMN ce qui justifie qu'il n'y a qu'un pic dans le spectre. (0,5 point)

De plus, ils n'ont pas de voisin donc le pic est un singulet. (0,5 point)

Enfin, ils sont dans un groupe méthyle attaché à un atome d'azote donc le pic doit avoir un déplacement chimique compris entre 2,1 et 3,6 ppm ce qui est le cas ici avec $\delta = 2,1 \text{ ppm}$. (0,5 point)

2.1.a) On chauffe le mélange réactionnel à 110°C , la température est un facteur cinétique qui va influencer l'évolution temporelle de cette réaction. (0,5 point)

b) On peut réaliser le même protocole sans ajouter d'acide sulfurique.

On mesure ensuite la quantité de produit formée et on devrait constater qu'elle est inférieure à celle précédemment obtenue avec catalyseur (0,5 point).

2.2. On détermine graphiquement par la méthode des tangentes le volume $V_{2,E}$ d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence par la méthode des tangentes. On mesure : $V_{2,E} = 12,5 \text{ mL}$. (1 point)

2.3. L'équivalence est l'état du système lorsque les réactifs titrant et titrés ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Les deux réactifs sont alors limitant : $C \times V_1 - x_f = 0$ et $C_2 \times V_{2,E} - x_f = 0$. (1 point)

Tableau d'évolution de la réaction de titrage (1 point).

		$\text{T}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	\rightarrow	$\text{TH}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Etat initial	$x=0$	$n(\text{T}) = C \cdot V_1$		$n(\text{H}_3\text{O}^+) = C_2 \cdot V_2$		0		Excès
Etat Final ($V_2 = V_{2,E}/2$)	x_f	$C \cdot V_1 - x_f$		$C_2 \cdot V_2 - x_f$		x_f		Excès
Etat Final ($V_2 = V_{2,E}$)	$x'_f = x_E$	$C \cdot V_1 - x'_f = 0$		$C_2 \cdot V_2 - x'_f = 0$		x'_f		Excès

On en déduit : $C \times V_1 = C_2 \times V_{2,E}$, d'où : $C = (C_2 \times V_{2,E}) \div V_1$

$C = (8,00 \cdot 10^{-3} \times 12,5 \cdot 10^{-3}) \div 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. (1 point)

2.4. A la demi équivalence lorsque $V_2 = V_{2,E}/2$, on n'a pas encore versé suffisamment d'acide chlorhydrique pour avoir atteint l'équivalence. Celui-ci est donc encore le réactif limitant : $C_2 V_2 - x_f = 0$ on déduit que : $x_f = C_2 \times V_2 = C_2 \times V_{2,E} / 2$ et la moitié de la quantité de T a été consommée donc $n(\text{T})_{\text{restant}} = C_1 \times V_1 / 2 = C \cdot V_1 - x_f$ soit $x_f = C_1 \times V_1 / 2$. Or $n(\text{TH}^+) = x_f$.

On remarque alors que les quantités de triméthylamine T et d'ions triméthylammonium sont égales donc que leur concentrations le sont aussi : $[\text{T}] = [\text{TH}^+]$. (1 point)

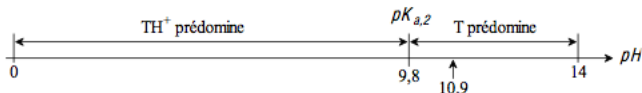
La relation d'Henderson-Hasselbach devient dans ces conditions :

$\text{pH} = \text{pK}_{a,2} + \log([\text{T}] \div [\text{TH}^+]) = \text{pK}_{a,2} + \log 1 = \text{pK}_{a,2}$. (0,5 point)

2.5. Avec $V_{2,E} = 12,5 \text{ mL}$, on lit le pH qui correspond à $V_2 = V_{2,E} \div 2 = 6,25 \text{ mL}$.

Il vaut : $\text{pH} = \text{pK}_{a,2} = 9,8$. (0,5 point)

2.6. Diagramme de prédominance du couple ion triméthylammonium / triméthylamine : (1 point)



2.7. Comme au pH du jus de poisson, la forme prédominante est la triméthylamine faiblement soluble dans l'eau, elle reste avec le poisson au lieu de partir avec l'eau de cuisson. Même cuit, le poisson sent donc toujours aussi mauvais ce qui pousse Cetautomatix à faire des remarques peu amenées à Ordralfabetix. (0,5 point)

3.1.

$$\text{pH} - \text{pK}_{a,2} = \log \left(\frac{[\text{T}]_{\text{éq}}}{[\text{TH}^+]_{\text{éq}}} \right) = \log R$$

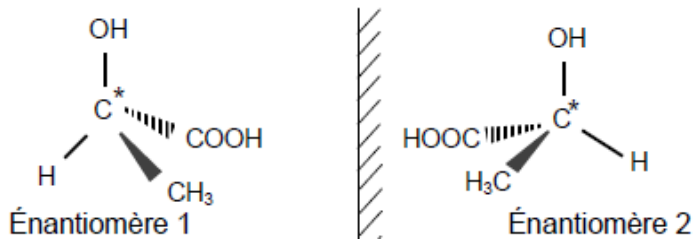
$$\frac{[\text{T}]_{\text{éq}}}{[\text{TH}^+]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_{a,2}} = 10^{6,5 - 9,8} = 10^{-3,3} = 5,0 \cdot 10^{-4} \quad (1 \text{ point})$$

3.2. Transformée en grande majorité par l'acide éthanóique du vinaigre en ion triméthylammonium qui est très soluble dans l'eau. Par conséquent, en jetant l'eau de cuisson vinaigrée, on jette l'essentiel de la triméthylamine d'origine. Il en reste alors suffisamment peu dans le poisson pour qu'on le sente notablement malgré sa grande quantité créée lors du voyage en char à bœufs de la mer à Lutèce (Rungis) puis de Lutèce à l'étal d'Ordralfabetix. (0,5 point)

4. 1. La molécule possède un seul atome de carbone asymétrique représenté par un astérisque (*).

Elle a donc deux énantiomères (images l'un de l'autre dans un miroir plan mais non superposables). (0,5 point)

4.2. et 4.3. (1 point)

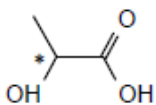


Les traits pointillés représentent les liaisons en arrière du plan.

Les traits épais représentent les liaisons en avant du plan. (0,5 point)

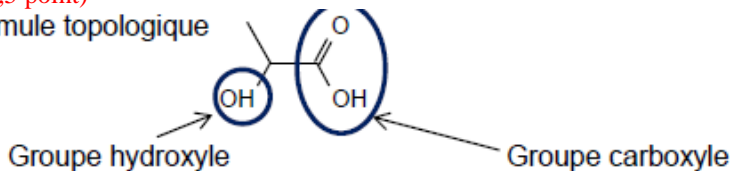
4.4 Il s'agit d'une stéréoisomérie de configuration : des énantiomères. (0,5 point)

5. a. (0,5 point)

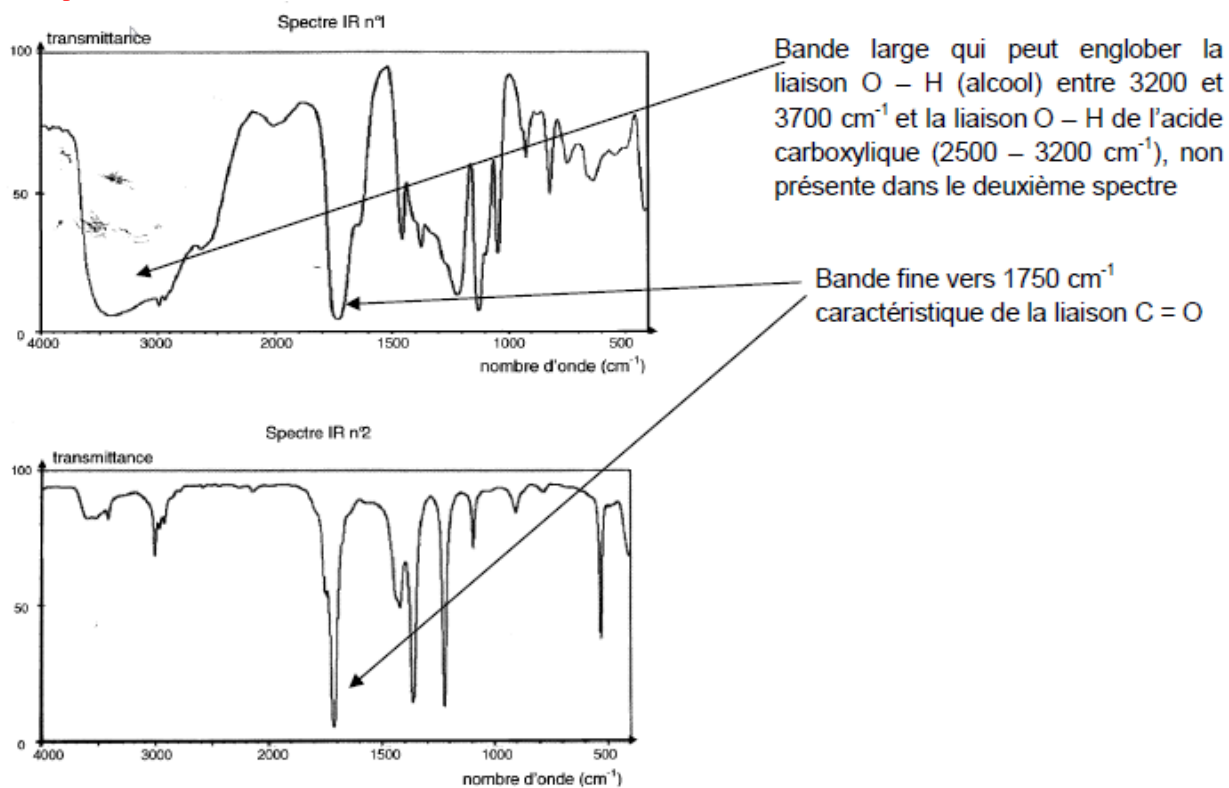


b. (0,5 point)

Formule topologique



6.a. (2 points)



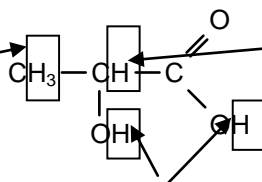
Le spectre n°1 correspond à l'acide lactique car la bande O – H n'est présente que dans le spectre n°1. (0,5 point)

b. Le nombre de signaux du spectre de RMN de l'acide lactique est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule.

On observe 4 groupes de protons équivalents dans la molécule

Signal 1 : Trois protons équivalents dont le carbone voisin porte un atome d'hydrogène.

Multiplicité : doublet (règle des $(n+1)$ uplets).



Signal 2 : Un proton dont le carbone voisin porte 3 H.
Multiplicité : quadruplet.

Signaux 3 et 4 : Protons présents sur un oxygène, Multiplicité : singulet

On obtient 4 signaux : 2 singulets, un doublet et un quadruplet. (2 points)