Un peu de chimie chez les abeilles

Bac S 2016 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Partie A. Recopier la molécule d'acide 9-oxodéc-2-ènoïque, encadrer les groupes caractéristiques présents et nommer les familles des fonctions correspondantes.

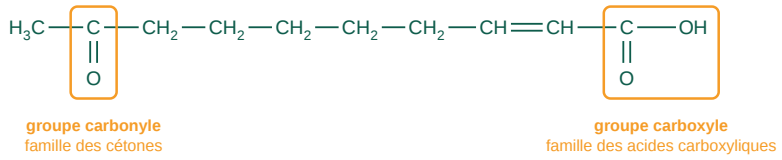
La molécule comporte deux groupes caractéristiques (voir la formule recopiée) :

- un groupe carbonyle $C{=}O$ porté par le carbone n° 9, lié à deux atomes de carbone : famille des **cétones** ;
- un groupe carboxyle $-COOH$ en bout de chaîne : famille des **acides carboxyliques**.

Groupe carbonyle : cétone ; groupe carboxyle : acide carboxylique.

PIÈGE
Encadrer séparément le $C{=}O$ et le $-OH$ du bout de chaîne : portés par le même carbone, ils forment un seul groupe, le carboxyle, et non une cétone et un alcool.

COMPRENDRE
La double liaison $C{=}C$ (« èn » dans le nom) n'est pas un groupe caractéristique attendu ici.



1.1 · Acide 9-oxodéc-2-ènoïque : les deux groupes caractéristiques encadrés

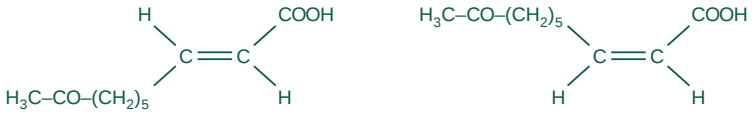
1.2 La molécule d'acide 9-oxodéc-2-ènoïque possède deux stéréoisomères de configuration. Les représenter.

Chaque carbone de la double liaison $C{=}C$ porte deux groupes différents : un atome H et la chaîne carbonée pour l'un, un atome H et le groupe $-COOH$ pour l'autre. Comme il n'y a pas de rotation possible autour d'une double liaison, deux dispositions existent : ce sont les stéréoisomères Z et E.

Deux stéréoisomères, Z et E, représentés ci-dessous ; la phéromone de la reine est l'isomère E.

COMPRENDRE
Z et E ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères. La stéréoisomérie de configuration ne figure plus au programme actuel de la spécialité de terminale.

MÉTHODE
Isomérie Z/E : chaque carbone de $C{=}C$ doit porter deux groupes différents. Z : les deux H sont du même côté de la double liaison ; E : de part et d'autre.



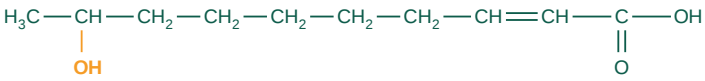
1.2 · Les deux stéréoisomères de configuration de l'acide 9-oxodéc-2-ènoïque

1.3 Le groupe hydroxy étant $-OH$, représenter l'acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque par analogie avec l'acide 9-oxodéc-2-ènoïque.

Le préfixe « 9-hydroxy » remplace « 9-oxo » : sur le carbone n° 9, le groupe carbonyle $C{=}O$ laisse la place à un groupe hydroxyle $-OH$. Ce carbone porte alors aussi un atome d'hydrogène ; le reste de la chaîne est inchangé.

$$CH_3{-}CH(OH){-}(CH_2)_5{-}CH{=}CH{-}COOH$$

PIÈGE
Oublier l'atome H ajouté sur le carbone n° 9 : sans la double liaison $C{=}O$, ce carbone doit porter un H pour garder quatre liaisons. La numérotation part du carbone du groupe carboxyle.



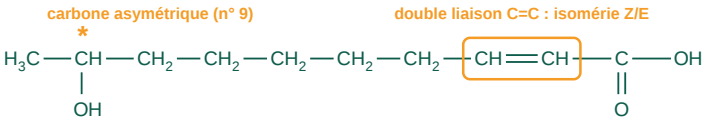
1.3 · Acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque : le groupe hydroxyle remplace le groupe carbonyle sur le carbone n° 9

1.4 La molécule d'acide 9-hydroxydéc-2-ènoïque présente deux types de stéréoisomérie de configuration. Justifier.

- La double liaison $C=C$ est conservée, chacun de ses carbones portant deux groupes différents : il y a toujours une isomérie Z/E (diastéréoisomérie).
- Le carbone n° 9 est lié à quatre groupes tous différents : $-H$, $-OH$, $-CH_3$ et le reste de la chaîne. C'est un carbone asymétrique : la molécule est chirale et existe sous deux formes images l'une de l'autre dans un miroir, non superposables (énantiomérie).

Deux types : diastéréoisomérie Z/E (double liaison $C=C$) et énantiomérie (carbone asymétrique n° 9).

COMPRENDRE
Dans l'acide 9-oxodéc-2-ènoïque, le carbone n° 9 n'a que trois voisins (dont O par double liaison) : il ne peut pas être asymétrique. Ici, les deux sources se combinent : $2 \times 2 = 4$ stéréoisomères de configuration.



1.4 · Les deux sources de stéréoisomérie de configuration

2.1 Attribuer à chaque spectre IR la molécule de phéromone correspondante (heptan-2-one ou éthanoate d'isoamyle), en expliquant le choix.

Données utiles liaison $C=O$: 1700 à 1800 cm^{-1}, bande forte ; liaison $C-O$: 1200 à 1300 cm^{-1}, bande forte ; liaison $C-H$: 2900 à 3100 cm^{-1}

Les deux molécules possèdent des liaisons $C-H$ et une liaison $C=O$: les bandes voisines de 3000 cm^{-1} et de 1700 cm^{-1}, présentes sur les deux spectres, ne permettent pas de trancher.

Seul l'éthanoate d'isoamyle, qui est un ester, possède des liaisons simples $C-O$: son spectre doit montrer une bande forte entre 1200 et 1300 cm^{-1}.

Le spectre n° 1 présente une bande forte et large vers 1240 cm^{-1} (transmittance inférieure à 10 %). Le spectre n° 2 n'a aucune bande forte dans cet intervalle.

Spectre n° 1 : éthanoate d'isoamyle ; spectre n° 2 : heptan-2-one.

PIÈGE
Le spectre n° 2 a une bande intense vers 1170 cm^{-1} : elle est hors de l'intervalle 1200-1300 cm^{-1} et ne doit pas être attribuée à une liaison $C-O$. En transmittance, une bande forte est un creux profond.

MÉTHODE
Pour départager deux spectres IR : lister les liaisons de chaque molécule, écarter celles qui sont communes, puis chercher la bande de la liaison présente dans une seule des deux.

2.2 Repérer et numéroter les groupes de protons équivalents de l'éthanoate d'isoamyle, et justifier que le spectre RMN correspond bien à la phéromone d'attaque.

Données utiles doublet à 0,9 ppm ; quadruplet à 1,5 ppm ; nonuplet à 1,8 ppm ; singulet à 2,2 ppm ; triplet à 4,1 ppm

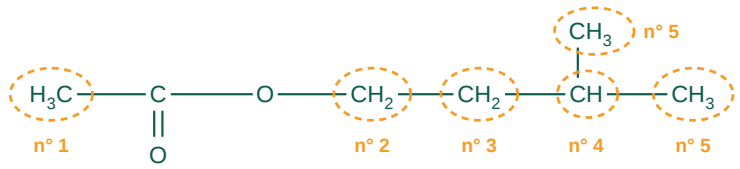
La molécule comporte cinq groupes de protons équivalents (figure) ; le spectre doit donc présenter cinq signaux, ce qui est le cas. Un groupe ayant n protons voisins donne un signal de $n+1$ pics :

- n° 1, CH_3 lié au carbone du $C{=}O$: aucun proton voisin, singulet (2,2 ppm) ;
- n° 2, CH_2 lié à O : 2 voisins (groupe n° 3), triplet (4,1 ppm) ;
- n° 3, CH_2 : $2+1=3$ voisins (groupes n° 2 et n° 4), quadruplet (1,5 ppm) ;
- n° 4, CH : $2+3+3=8$ voisins (groupes n° 3 et n° 5), nonuplet (1,8 ppm) ;
- n° 5, les deux CH_3 portés par le même carbone : 1 voisin (groupe n° 4), doublet (0,9 ppm).

Cinq groupes, cinq signaux, et les cinq multiplicités prévues (singulet, triplet, quadruplet, nonuplet, doublet) sont celles du spectre : il correspond bien à l'éthanoate d'isoamyle.

PIÈGE
Compter six groupes en séparant les deux CH_3 du bout de chaîne : liés au même carbone, ils ont le même environnement et forment un seul groupe de six protons équivalents.

COMPRENDRE
Le triplet à 4,1 ppm est le plus déplacé car son CH_2 est lié à l'oxygène, très électronégatif. La spectroscopie RMN ne figure plus au programme actuel de la spécialité de terminale.



2.2 · Éthanoate d'isoamyle : les cinq groupes de protons équivalents

1 Partie B. Expliquer pourquoi le DNS doit être introduit en excès.

Le DNS en excès garantit que les sucres réducteurs sont le réactif limitant : tout le glucose et tout le fructose de la solution réagissent. La quantité de forme réduite rouge formée, seule espèce qui absorbe à 530 nm, est alors proportionnelle à la quantité de sucres présente.

Avec le DNS en excès, tous les sucres réducteurs réagissent : l'absorbance mesurée est proportionnelle à leur concentration.

COMPRENDRE
On ne dose pas le sucre directement, incolore, mais l'espèce colorée qu'il fait apparaître. Si le DNS venait à manquer, l'absorbance plafonnerait et la teneur en sucres serait sous-estimée.

2 Partie B. Ce miel de sapin satisfait-il à la norme internationale ?

Données utiles $A_{S_1} = 0{,}40$; droite d'étalonnage $A = 0{,}68 \times C_m$ (C_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ; $m_{\text{miel}} = 0{,}60$ g dans $V_0 = 50{,}0$ mL ; S_0 diluée 10 fois ; norme (miel de miellat) : au moins 45 g pour 100 g

Les points d'étalonnage sont alignés avec l'origine : A est proportionnelle à C_m (loi de Beer-Lambert). Concentration en masse des sucres réducteurs dans S_1 :

$$C_m(S_1) = \frac{A_{S_1}}{0{,}68} = \frac{0{,}40}{0{,}68} = 0{,}59 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

S_0 est dix fois plus concentrée : $C_m(S_0) = 10 \times C_m(S_1) = 5{,}9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Masse de sucres réducteurs dans les 50,0 mL de S_0, donc dans 0,60 g de miel :

$$m_{\text{sucres}} = C_m(S_0) \times V_0 = 5{,}9 \times 50{,}0 \times 10^{-3} = 0{,}29 \text{ g}$$

Teneur pour 100 g de miel : $\dfrac{m_{\text{sucres}}}{m_{\text{miel}}} \times 100 = \dfrac{0{,}294}{0{,}60} \times 100 = 49$ g.

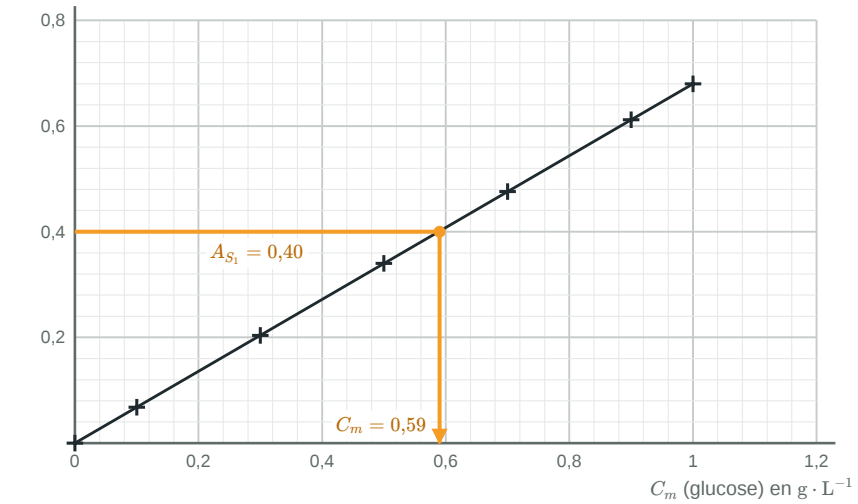
49 g de sucres réducteurs pour 100 g de miel, valeur supérieure à 45 g : ce miel de miellat satisfait à la norme.

PIÈGE

Oublier la dilution : sans le facteur 10, on trouve 4,9 g pour 100 g et on conclut à tort que le miel n'est pas conforme. Comparer à 45 g (miellat), pas à 60 g (nectar).

COMPRENDRE

Deux chiffres significatifs, comme A_{S_1}, la masse de miel et le coefficient 0,68. Les valeurs intermédiaires sont gardées non arrondies dans la calculatrice.



2 · Courbe d'étalonnage du sujet, avec la lecture pour la solution S_1

À LA CALCULATRICE

