# Lutte contre les moustiques

Bac S 2017 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

**1.1** Donner la formule topologique du butan-1-ol.

Chaîne de quatre atomes de carbone, groupe hydroxyle sur le carbone 1.

Formule topologique : trois segments en ligne brisée, terminés par $\mathrm{OH}$ (voir la figure).

**PIÈGE**
Quatre carbones donnent trois segments, pas quatre. Seul le H du groupe hydroxyle s'écrit.




**1.1** · Formule topologique du butan-1-ol

**1.2** Indiquer pourquoi le montage de distillation simple permet d'extraire le butanal du milieu réactionnel.

**Données utiles** températures d'ébullition : butanal $75\ ^\circ\mathrm{C}$ ; butan-1-ol $117\ ^\circ\mathrm{C}$ ; acide butanoïque $162\ ^\circ\mathrm{C}$ ; milieu chauffé à $75\ ^\circ\mathrm{C}$

Le butanal a la température d'ébullition la plus basse ($75\ ^\circ\mathrm{C}$), égale à celle du milieu : il se vaporise dès sa formation, puis se liquéfie dans le réfrigérant à eau.

Le butan-1-ol ($117\ ^\circ\mathrm{C}$) et l'acide butanoïque ($162\ ^\circ\mathrm{C}$) restent liquides dans le ballon.

À $75\ ^\circ\mathrm{C}$, seul le butanal bout : il quitte le ballon et se retrouve dans le distillat.

**COMPRENDRE**
Sorti du ballon, le butanal échappe à l'oxydant : cela limite sa transformation en acide butanoïque.

**1.3** Dans l'hypothèse d'une oxydation totale du butan-1-ol, vérifier que la masse maximale de butanal vaut 1,6 g.

**Données utiles** butan-1-ol : $V = 2{,}0\ \mathrm{mL}$, $\rho = 0{,}81\ \mathrm{g\cdot mL^{-1}}$, $M_{\mathrm{ol}} = 74{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ ; butanal : $M_{\mathrm{al}} = 72{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

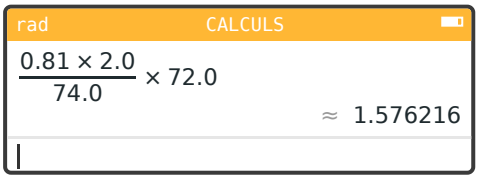
D'après l'équation, 5 mol de butan-1-ol donnent 5 mol de butanal : $n_{\mathrm{al,\,max}} = n_{\mathrm{ol}} = \dfrac{\rho V}{M_{\mathrm{ol}}}$.

$$m_{\mathrm{al,\,max}} = \frac{\rho V}{M_{\mathrm{ol}}} \times M_{\mathrm{al}} = \frac{0{,}81 \times 2{,}0}{74{,}0} \times 72{,}0$$

$m_{\mathrm{al,\,max}} = 1{,}6\ \mathrm{g}$, valeur conforme à celle de l'énoncé.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme $\rho$ et $V$, les données les moins précises. Avec $\rho$ en $\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$ et $V$ en mL, le produit $\rho V$ est directement en grammes.

**À LA CALCULATRICE**



**1.4** Déterminer le volume de solution de permanganate de potassium nécessaire pour oxyder tout le butan-1-ol initialement présent.

**Données utiles** $C = 4{,}5 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; $n_{\text{ol}} = \dfrac{\rho V}{M_{\text{ol}}}$ (Q1.3)

Proportions stœchiométriques (5 pour 2) :

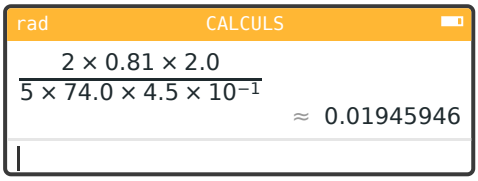
$$\frac{n_{\text{ol}}}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} \quad \text{avec} \quad n(\text{MnO}_4^-) = C\,V_{\text{ox}}$$

$$V_{\text{ox}} = \frac{2\,\rho\,V}{5\,M_{\text{ol}}\,C} = \frac{2 \times 0{,}81 \times 2{,}0}{5 \times 74{,}0 \times 4{,}5 \times 10^{-1}} = 1{,}9 \times 10^{-2}\ \text{L}$$

$V_{\text{ox}} = 19\ \text{mL}$ de solution de permanganate de potassium.

**PIÈGE**
Inverser les nombres stœchiométriques : il faut 2 ions permanganate pour 5 molécules d'alcool, donc moins d'oxydant que d'alcool. Le résultat sort en litres, car $C$ est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

**À LA CALCULATRICE**




**1.5** Vérifier que le spectre RMN du distillat est compatible avec la molécule de butanal. Préciser, en la justifiant, la multiplicité du signal à 1 ppm.

**Données utiles** spectre : quatre signaux, vers 9,8 ppm (1H), 2,4 ppm (2H), 1,6 ppm (2H) et 1 ppm (3H)

Butanal : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$, soit quatre groupes de protons équivalents : $\text{CH}_3$ (3 H), deux $\text{CH}_2$ différents (2 H chacun) et CHO (1 H).

Le spectre présente bien quatre signaux, d'intégrations 3H, 2H, 2H et 1H.

Le signal à 1 ppm (3H) est celui de $\text{CH}_3$, dont les protons ont $n = 2$ voisins (ceux du $\text{CH}_2$ adjacent) : règle des $(n+1)$-uplets, $2 + 1 = 3$ pics.

Spectre compatible avec le butanal ; le signal à 1 ppm est un **triplet**.

**COMPRENDRE**
La spectroscopie RMN ne figure plus au programme actuel de spécialité de Terminale. Le signal vers 9,8 ppm, très déblindé, est typique du proton d'un aldéhyde.

**2.1** Sur l'annexe, utiliser le formalisme des flèches courbes pour rendre compte de la deuxième étape du mécanisme réactionnel.

Site donneur : le carbone chargé négativement du carbanion, porteur d'un doublet non liant.

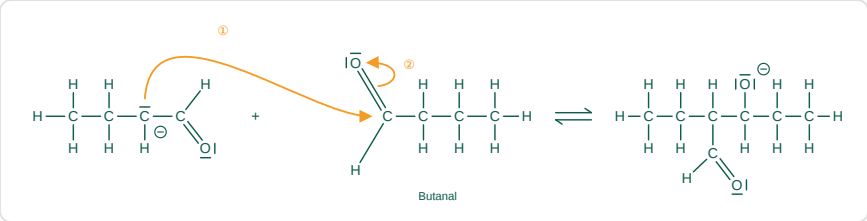
Site accepteur : le carbone du groupe carbonyle du butanal, de charge partielle $\delta+$ car $\chi(\text{C}) < \chi(\text{O})$.

Flèche ① : du doublet non liant du carbanion vers le carbone du carbonyle (liaison C–C formée).

Flèche ② : d'un doublet de la liaison $\text{C}=\text{O}$ vers l'atome d'oxygène, qui prend la charge négative.

Deux flèches courbes, tracées en orange sur l'annexe : ① doublet du carbanion → C du carbonyle ; ② doublet de $\text{C}=\text{O}$ → O.

**PIÈGE**
Une flèche part toujours d'un doublet, jamais d'un atome. Sans la flèche ②, le carbone aurait cinq liaisons.




**2.1** · Annexe complétée : deuxième étape du mécanisme, flèches courbes en orange

**2.2** Pourquoi peut-on dire que l'ion hydroxyde joue le rôle de catalyseur dans la transformation du butanal en produit A ?

D'après l'annexe, l'ion hydroxyde $HO^-$ est un réactif de la première étape et un produit de la troisième.

Il n'apparaît donc pas dans le bilan : $2\,C_4H_8O \longrightarrow C_8H_{16}O_2$.

$HO^-$ est consommé à l'étape 1 puis régénéré à l'étape 3 : absent du bilan, il se comporte en catalyseur.

**PIÈGE**
Ne pas confondre avec un intermédiaire réactionnel, formé puis consommé, comme le carbanion.

**3.1** Proposer une explication au fait que l'on utilise une poudre fine de nickel plutôt qu'un bloc de nickel de même masse.

La réaction a lieu à la surface du nickel : seuls les atomes de nickel en surface sont au contact des réactifs.

À masse égale, la poudre fine offre une surface de contact bien plus grande que le bloc : la catalyse est plus efficace, la réaction plus rapide.

**COMPRENDRE**
Catalyse hétérogène : le catalyseur solide et les réactifs ne sont pas dans la même phase.

**3.2** Une analyse par spectroscopie infrarouge du mélange final de l'étape 3 permettrait-elle de détecter des traces du composé A ? Justifier.

**Données utiles** table infrarouge : $C{=}O$ (aldéhyde, cétone) $1650 - 1730\ cm^{-1}$ ; $O{-}H$ (alcool lié) $3200 - 3600\ cm^{-1}$

Le composé A possède un groupe carbonyle $C{=}O$ (aldéhyde), absent de l'EHD. Les liaisons $O{-}H$ et $C{-}O$ d'alcool existent dans les deux molécules.

Oui : s'il reste du composé A, le spectre présente une bande entre $1650$ et $1730\ cm^{-1}$ (liaison $C{=}O$), absente pour l'EHD seul.

**COMPRENDRE**
Pour de simples traces, la bande est peu intense. Son absence montre seulement que A est en quantité trop faible pour être détecté.

**3.3** Recopier la formule topologique de l'EHD. Justifier la terminaison « diol », puis identifier et numéroter la chaîne carbonée principale afin de justifier le nom de la molécule.

« diol » : la molécule possède deux groupes hydroxyle $-OH$ (famille des alcools).

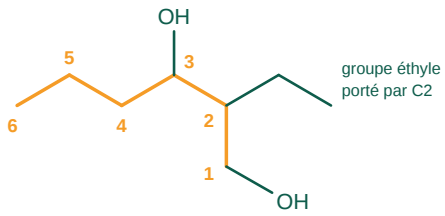
Chaîne principale : la plus longue chaîne contenant les carbones porteurs des deux $-OH$, soit 6 carbones (« hexan »).

Numérotation à partir du carbone terminal lié à $-OH$ : groupes hydroxyle sur les carbones 1 et 3 (« 1,3-diol »).

Le carbone 2 porte un groupe éthyle $-CH_2-CH_3$ (« 2-éthyl »).

2-éthylhexan-1,3-diol : chaîne de 6 C, $-OH$ sur C1 et C3, groupe éthyle sur C2 (voir la figure).

**PIÈGE**
La chaîne principale descend vers le $CH_2OH$ : la branche de droite est la ramification éthyle.




**3.3** · EHD : chaîne principale (en orange) numérotée à partir du carbone 1

**3.4** La molécule d'EHD possède-t-elle des stéréoisomères de configuration ? Justifier.

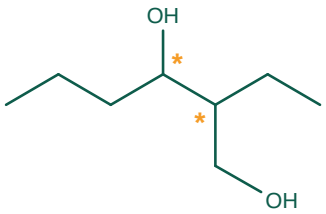
Carbone asymétrique : carbone tétraédrique lié à quatre groupes tous différents.

- C3 : lié à $\mathrm{H}$, $\mathrm{OH}$, au groupe propyle et au carbone 2 ramifié.
- C2 : lié à $\mathrm{H}$, $\mathrm{CH_2OH}$, au groupe éthyle et au carbone 3.

Oui : l'EHD possède deux carbones asymétriques (C2 et C3) et n'a pas de plan de symétrie, donc elle a des stéréoisomères de configuration.

**COMPRENDRE**

Carbone asymétrique, énantiomérie et diastéréoisomérie ne sont plus au programme actuel de spécialité de Terminale. Ici, deux carbones asymétriques donnent $2^2 = 4$ stéréoisomères.




**3.4** · Les deux atomes de carbone asymétriques de l'EHD, repérés par un astérisque