La chimie au service de la protection des plantes

Bac S 2014 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

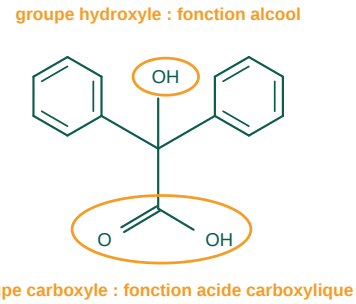
1.1 Recopier la formule de l'acide benzylique, entourer les deux groupes caractéristiques et nommer la fonction organique associée à chacun.

La molécule porte deux groupes caractéristiques, entourés sur la formule :

- le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$, lié à un carbone tétraédrique : fonction **alcool** ;
- le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$: fonction **acide carboxylique**.

Groupe hydroxyle (alcool) et groupe carboxyle (acide carboxylique).

PIÈGE
Entourer séparément le $\mathrm{C{=}O}$ et le $-\mathrm{OH}$ du carboxyle et annoncer « cétone » et « alcool ». Portés par le même carbone, ils forment un seul groupe : le carboxyle.



1.1 · Acide benzylique : les deux groupes caractéristiques

1.2 Recopier l'étape (a) du mécanisme de la synthèse de l'acide benzylique et la compléter par les flèches courbes nécessaires. Justifier.

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

Une flèche courbe part d'un site donneur de doublet et pointe vers un site accepteur.

- Site donneur : l'atome d'oxygène de l'ion $\mathrm{HO^-}$, qui porte trois doublets non liants et une charge négative.
- Site accepteur : un atome de carbone lié à l'oxygène par une double liaison. Comme $\chi(\mathrm{C}) < \chi(\mathrm{O})$, la liaison $\mathrm{C{=}O}$ est polarisée et ce carbone porte une charge partielle δ^+.

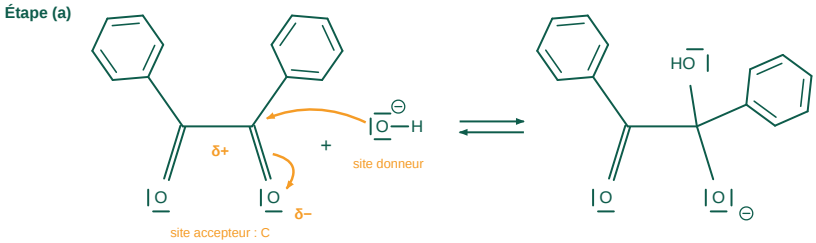
Première flèche : d'un doublet non liant de l'oxygène de $\mathrm{HO^-}$ vers ce carbone (formation de la liaison $\mathrm{C{-}O}$).

Deuxième flèche : de la double liaison $\mathrm{C{=}O}$ vers son atome d'oxygène. Le carbone garde ainsi quatre liaisons et l'oxygène reçoit un troisième doublet non liant, donc la charge négative.

Deux flèches courbes : doublet de $\mathrm{HO^-}$ vers le carbone δ^+, puis doublet de $\mathrm{C{=}O}$ vers l'oxygène.

PIÈGE
Dessiner la flèche du carbone vers $\mathrm{HO^-}$, ou la faire partir de la charge $\ominus$. Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet : elle part toujours d'un doublet (non liant ou liant).

MÉTHODE
Pour placer les flèches, comparer réactifs et produits : chaque liaison formée ou rompue correspond à une flèche. Vérifier ensuite les charges et la conservation des doublets.



1.2 · Étape (a) complétée par les deux flèches courbes

1.3 Dans l'étape (b) du mécanisme, identifier le réactif A et préciser la nature de la réaction. Justifier.

Entre le réactif et le produit organiques, le groupe carboxylate $-COO-$ devient le groupe carboxyle $-COOH$: il a capté un ion H^+. Il se forme en même temps une molécule d'eau.

La conservation des éléments et de la charge impose pour A la formule H_3O^+ : l'ion oxonium cède un ion H^+ et devient H_2O.

Il y a transfert d'un ion H^+ de l'acide H_3O^+ (couple H_3O^+ / H_2O) vers la base $-COO-$ (couple $R-COOH$ / $R-COO^-$).

A est l'ion oxonium H_3O^+ ; l'étape (b) est une réaction acide-base.

COMPRENDRE
La synthèse se fait en milieu basique : on obtient d'abord l'ion carboxylate. L'acide benzylique n'apparaît qu'après acidification du milieu, d'où l'étape (b).

1.4 Sans les représenter, montrer que la phéromone du document 2 comporte des énantiomères et des diastéréoisomères.

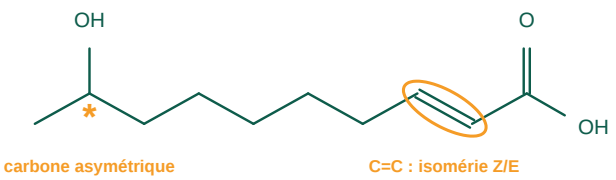
Énantiomères. L'atome de carbone n° 9, qui porte le groupe hydroxyle, est lié à quatre groupes différents : $-OH$, $-H$, $-CH_3$ et le reste de la chaîne. C'est un carbone asymétrique, et c'est le seul de la molécule. La molécule est donc chirale : elle existe sous deux formes images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables, qui sont des énantiomères.

Diastéréoisomères. La double liaison $C=C$ (carbones 2 et 3) a ses deux carbones liés chacun à deux groupes différents : $-H$ et $-COOH$ pour l'un, $-H$ et la chaîne carbonée pour l'autre. Il existe donc un isomère Z et un isomère E, qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères.

Un carbone asymétrique : énantiomères. Une double liaison $C=C$ avec isomérie Z/E : diastéréoisomères.

PIÈGE
Citer le carbone asymétrique sans nommer ses quatre groupes, ou la double liaison sans vérifier que chaque carbone porte deux groupes différents : l'argument est alors incomplet.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique et énantiomères ne figurent plus au programme actuel de la spécialité de terminale. Ces questions se traitent ici dans le cadre du programme de 2014.



1.4 · Phéromone du document 2 : les deux sources de stéréoisomérie

1.5 Un seul des énantiomères de cette phéromone est efficace dans les pièges. Proposer une explication.

D'après le document 4, une molécule n'a d'effet biologique que si elle se fixe sur un site récepteur de l'organisme, comme une clé dans une serrure. Ce site a lui-même une géométrie spatiale déterminée.

Deux énantiomères n'ont pas la même disposition dans l'espace des groupes portés par le carbone asymétrique. Un seul présente ses groupes face aux zones correspondantes du récepteur de l'insecte mâle ; l'autre ne peut pas s'y ajuster.

Seul l'énantiomère dont la géométrie est complémentaire du site récepteur de l'insecte est reconnu : lui seul est attractif.

1.6 Quels critères faut-il prendre en compte pour choisir un mode de protection des plantes contre les insectes ? Lequel semble le mieux adapté parmi ceux proposés ? Justifier.

Critères à examiner (documents 1 et 2) :

- l'efficacité contre l'insecte visé ;
- la toxicité pour l'homme et pour les autres espèces (le DDT est accusé d'être cancérigène et reprotoxique) ;
- la persistance : un produit peu dégradable s'accumule dans la chaîne alimentaire et contamine les milieux naturels ;
- la quantité à utiliser et le coût.

Le DDT, persistant et toxique, est interdit. L'acide benzylique est moins persistant, mais il reste un produit répandu sur les cultures. Les pièges à phéromones agissent à dose infime, ne visent que l'espèce nuisible et ne sont pas épandus sur les plantes.

Le piège à phéromones paraît le mieux adapté : sélectif, à très faible dose, sans dispersion dans le milieu, malgré un coût plus élevé.

MÉTHODE
Question de synthèse : relever les critères dans les documents, les appliquer à chaque solution proposée, puis conclure par un choix argumenté et nuancé (ici le coût).

2.1 En quoi l'usage d'une solution « anti-chlorose » permet-il de lutter contre la chlorose des végétaux ?

D'après le document 5, la chlorose est due à un manque de chlorophylle, qui peut provenir d'une insuffisance en fer, élément indispensable à sa synthèse. La solution, riche en ions fer (II), apporte cet élément à la plante par les feuilles ou par le sol.

L'apport d'ions Fe^{2+} comble la carence en fer : la plante peut de nouveau synthétiser la chlorophylle.

2.2 L'équivalence est obtenue pour un volume versé $V_E = 9{,}5$ mL. Comment est-elle repérée ?

Seuls les ions permanganate $\mathrm{MnO_4}^-$, apportés par la burette, sont colorés (violet).

Avant l'équivalence, ils sont le réactif limitant : ils sont consommés dès qu'ils sont versés et le contenu de l'erlenmeyer reste presque incolore. À partir de l'équivalence, il n'y a plus d'ions Fe^{2+} : les ions $\mathrm{MnO_4}^-$ ajoutés ne réagissent plus.

L'équivalence est repérée par la persistance d'une teinte violette (rose pâle) dans l'erlenmeyer, à la première goutte en excès.

COMPRENDRE
Aucun indicateur coloré n'est nécessaire : le réactif titrant joue ce rôle. C'est un titrage colorimétrique, repéré par un changement de couleur.

2.3 À partir de ce titrage, le jardinier détermine le nom du produit commercial. Expliquer sa démarche, détailler les calculs et donner le nom du produit.

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL ; $c_2 = 5{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 9{,}5$ mL ; dilution au 1/30 ; $M(\text{Fe}) = 56\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Démarche : calculer la concentration c' en ions Fe^{2+} de la solution diluée S', en déduire la concentration c de S, puis sa teneur en fer t en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, à comparer au tableau du document 5.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage :

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{1} \quad \text{soit} \quad c'\,V_1 = 5\,c_2\,V_E$$

$$c' = \frac{5\,c_2\,V_E}{V_1} = \frac{5 \times 5{,}0 \times 10^{-3} \times 9{,}5}{20{,}0} = 1{,}2 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

S a été diluée 30 fois : $c = 30\,c' = 0{,}36\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

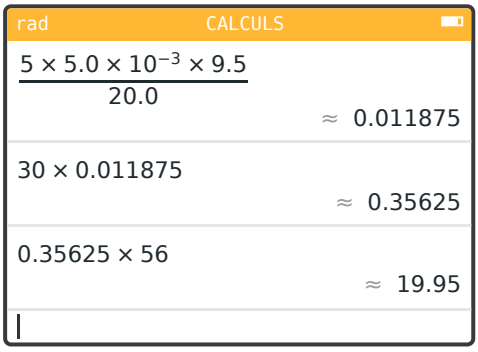
Teneur en fer : $t = c \times M(\text{Fe}) = 0{,}356 \times 56 = 20\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$t = 20\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: le produit est le « Fer Soni H39F ».

PIÈGE
Oublier le coefficient 5 de l'équation, ou oublier la dilution : sans le facteur 30 on trouve $0{,}67\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur absente du tableau.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_2, V_E et $M(\text{Fe})$. On garde les valeurs non arrondies dans les calculs intermédiaires. Les deux volumes peuvent rester en mL : seul leur rapport intervient.

À LA CALCULATRICE



2.4.1 Indiquer dans quel sens chacune des deux erreurs de manipulation modifie la valeur expérimentale de V_E. Justifier.

À l'équivalence : $V_E = \dfrac{n(\text{Fe}^{2+})}{5\,c_2}$, où $n(\text{Fe}^{2+})$ est la quantité d'ions fer (II) réellement prélevée et c_2 la concentration réelle de la solution titrante.

- Solution titrante diluée par mégarde : c_2 est plus petite que prévu. Pour apporter la même quantité d'ions MnO_4^-, il faut verser un volume plus grand : V_E augmente.
- Prélèvement trop faible de solution à doser : $n(\text{Fe}^{2+})$ est plus petite. Il faut moins d'ions MnO_4^- pour tout consommer : V_E diminue.

Solution titrante diluée : V_E trop grand. Volume prélevé trop faible : V_E trop petit.

2.4.2 Si une seule erreur de manipulation explique la valeur très élevée de la concentration en ions Fe^{2+}, laquelle a été commise ? Justifier.

L'expérimentateur ignore l'erreur : il calcule la concentration avec les valeurs prévues de c_2 et de V_1, soit $c = \dfrac{150\, c_2\, V_E}{V_1}$. La valeur obtenue est donc proportionnelle au volume V_E mesuré.

Une concentration très élevée provient d'un volume V_E trop grand. D'après la question 2.4.1, seule la dilution de la solution titrante augmente V_E.

La solution de permanganate de potassium a été diluée par mégarde.

PIÈGE

Raisonner comme si le calcul tenait compte de l'erreur. Les valeurs de c_2 et de V_1 utilisées dans le calcul sont celles du protocole : seul V_E, lu sur la burette, change.