Les dangers de l'alcool

Bac S 2013 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 2 **7,5 points** **Durée conseillée 1 h 10**

1.1 Représenter en formule semi-développée l'éthanol et l'éthanal et encadrer leurs fonctions caractéristiques.

Éthanol, C_2H_6O : CH_3-CH_2-OH, le groupe $-OH$ est encadré.

Éthanal, C_2H_4O : $CH_3-CH=O$, le groupe $C=O$ situé en bout de chaîne est encadré.

Éthanol : CH_3-CH_2-OH ; éthanal : $CH_3-CH=O$ (voir la figure).



éthanol éthanal

1.1 · Formules semi-développées, groupes caractéristiques encadrés

1.2 Nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanol ; famille de cette molécule.

Le groupe $-OH$ est lié à un atome de carbone qui ne porte que des liaisons simples.

Groupe **hydroxyle** ; l'éthanol appartient à la famille des **alcools**.

PIÈGE
Ne pas confondre le nom du groupe (hydroxyle) et celui de la famille (alcool) : la question demande les deux.

1.3 Nom du groupe fonctionnel porté par l'éthanal ; famille de cette molécule.

Le groupe $C=O$ est en bout de chaîne : son carbone est lié à un atome d'hydrogène.

Groupe **carbonyle** ; l'éthanal appartient à la famille des **aldéhydes**.

COMPRENDRE
Le même groupe carbonyle placé au milieu de la chaîne, entre deux atomes de carbone, donnerait une cétone. Le suffixe « -al » du nom signale l'aldéhyde.

1.4 Associer chaque spectre infrarouge du document 2 à la molécule correspondante en justifiant.

Données utiles $C=O$: 1650-1740 cm^{-1} ; $O-H$: 3200-3700 cm^{-1}

Spectre IR1 : bande fine et très intense vers 1720 cm^{-1}, dans l'intervalle de la liaison $C=O$, et aucune bande large entre 3200 et 3700 cm^{-1}.

Spectre IR2 : bande large et intense vers 3350 cm^{-1}, dans l'intervalle de la liaison $O-H$, et aucune bande entre 1650 et 1740 cm^{-1}.

IR1 est le spectre de l'**éthanal** ; IR2 est celui de l'**éthanol**.

PIÈGE
L'axe vertical est une transmittance : une bande d'absorption est un creux dirigé vers le bas, et l'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche.

MÉTHODE
Chercher la bande qui distingue les deux molécules et dire aussi qu'elle est absente de l'autre spectre. Les bandes $C-H$, $C-C$ et $C-O$ ne permettent pas de trancher ici.

1.5 À l'aide de la courbe d'intégration du spectre de RMN de l'éthanol, calculer les rapports h_1/h_2 et h_3/h_2.

Hauteurs des sauts de la courbe d'intégration, lues sur l'axe vertical du document 3 : $h_1 \approx 24$ graduations, $h_2 \approx 8$ graduations, $h_3 \approx 16$ graduations.

$\frac{h_1}{h_2} = \frac{24}{8} = 3$ $\quad$ $\frac{h_3}{h_2} = \frac{16}{8} = 2$

$\frac{h_1}{h_2} \approx 3$ et $\frac{h_3}{h_2} \approx 2$

COMPRENDRE
La RMN n'est plus au programme de la spécialité actuelle. La hauteur d'un saut est proportionnelle au nombre de protons du massif : seuls les rapports comptent, et ils s'arrondissent à l'entier le plus proche.

MÉTHODE
Mesurée à la règle sur le sujet imprimé, chaque hauteur change avec l'échelle d'impression, mais les rapports restent voisins de 3 et de 2.

1.6 Utiliser ces rapports pour associer aux trois massifs du spectre les groupes de protons équivalents de l'éthanol.

Données utiles $h_1/h_2 \approx 3$ et $h_3/h_2 \approx 2$ (1.5)

L'éthanol CH_3-CH_2-OH compte 6 atomes d'hydrogène répartis en trois groupes de protons équivalents : 3 pour CH_3, 2 pour CH_2, 1 pour OH.

Les sauts sont dans les proportions $h_1 : h_3 : h_2 = 3 : 2 : 1$, soit $3 + 2 + 1 = 6$ protons : le saut h_2 correspond à 1 proton, h_3 à 2 protons et h_1 à 3 protons.

Massif à 1,25 ppm (h_1) : CH_3 ; massif vers 3,7 ppm (h_3) : CH_2 ; massif vers 1,8 ppm (h_2) : OH.

PIÈGE
Les indices de h ne suivent pas l'ordre des massifs sur l'axe : h_2 est le saut du milieu, h_3 celui de gauche. Repérer chaque saut par son déplacement chimique.

1.7 Justifier, par la règle des (n+1)-uplets, que le massif situé à 1,25 ppm est un triplet.

Ce massif est celui des trois protons du groupe CH_3 (1.6). L'atome de carbone voisin est celui du groupe CH_2 : il porte $n = 2$ atomes d'hydrogène.

$n + 1 = 2 + 1 = 3$ pics : le signal des protons de CH_3 est un **triplet**.

PIÈGE
On compte les hydrogènes portés par les carbones voisins, pas ceux du groupe étudié : répondre « 3 protons donc triplet » est faux.

COMPRENDRE
De même, le groupe CH_2 a 3 voisins et donne un quadruplet vers 3,7 ppm. Le proton de OH ne se couple pas : c'est un singulet.

2.1 Nom de la représentation chimique utilisée pour l'alcool dans le mécanisme.

Il s'agit de la **représentation de Cram**.

COMPRENDRE
La représentation de Cram et la chiralité (questions 2.1 à 2.5) ne figurent plus au programme de la spécialité actuelle ; elles étaient exigibles en Terminale S.

2.2 Que représentent les traits pointillés et les traits épais ?

Les traits simples sont les liaisons contenues dans le plan de la feuille.

Trait pointillé : liaison dirigée vers l'**arrière** du plan ; trait épais (triangle plein) : liaison dirigée vers l'**avant** du plan.

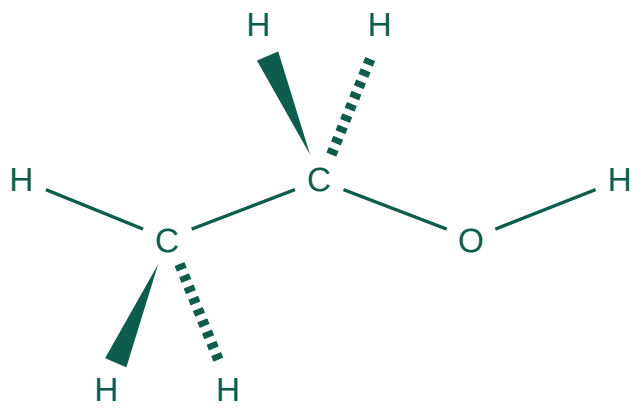
COMPRENDRE
Cette convention traduit la géométrie tétraédrique d'un carbone lié à quatre voisins : deux liaisons dans le plan, une vers l'avant, une vers l'arrière.

2.3 En s'appuyant sur cette représentation, développer complètement la molécule d'éthanol en faisant apparaître toutes les liaisons.

Chaque atome de carbone est tétraédrique : deux liaisons dans le plan, une en avant, une en arrière. Les 8 liaisons sont dessinées : $C-C$, cinq $C-H$, $C-O$ et $O-H$.

Formule développée de l'éthanol en représentation de Cram : voir la figure.

PIÈGE
Une formule développée montre toutes les liaisons, y compris $O-H$: écrire « OH » ou « CH_3 » en bloc ne répond pas à la question.



2.3 · Éthanol : toutes les liaisons, en représentation de Cram

2.4 Particularité stéréochimique du carbone porteur du deutérium dans le deutérioéthanol ; nom de ce type de molécules.

Ce carbone est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents : H, D, OH et CH_3.

C'est un **carbone asymétrique** ; la molécule, non superposable à son image dans un miroir plan, est dite **chirale**.

COMPRENDRE
H et D sont deux isotopes : ils comptent comme deux substituants différents. Dans l'éthanol ordinaire, ce carbone porte deux H identiques et n'est pas asymétrique.

2.5 L'éthanal obtenu par oxydation se présente-t-il sous la forme d'un mélange d'énantiomères ? Justifier.

Deux énantiomères sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

L'éthanal ne possède aucun carbone asymétrique : le carbone de CH_3 porte trois H identiques et celui du groupe carbonyle n'a que trois voisins. La molécule est superposable à son image dans un miroir : elle n'est pas chirale.

Non : l'éthanal n'est pas chiral, il n'a pas d'énantiomère et ne peut pas former un mélange d'énantiomères.

COMPRENDRE
Même l'éthanal deutéré CH_3-CDO de la première équation est achiral : le carbone du groupe carbonyle et ses trois voisins sont dans un même plan.

2.6 Donner la définition d'un catalyseur. Quel type de catalyse est présenté ici ?

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son équation : consommé puis régénéré, il se retrouve intact à la fin de la transformation.

Ici, le catalyseur est une enzyme, l'alcool-déshydrogénase.

Il s'agit d'une **catalyse enzymatique**.

PIÈGE
Un catalyseur ne modifie pas l'état final : il ne change que la durée nécessaire pour l'atteindre. NAD^+ est un réactif, pas le catalyseur.

3.1 Déterminer, à partir de l'absorbance mesurée A_e, la concentration massique C_m en éthanol de l'échantillon étudié.

Données utiles $A = k\,C_m$; $k = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$; $A_e = 0{,}15$

Loi de Beer-Lambert : $A_e = k\,C_m$, donc $C_m = \dfrac{A_e}{k}$.

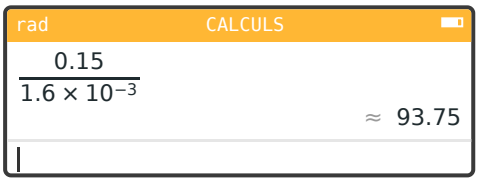
$$C_m = \frac{0{,}15}{1{,}6 \times 10^{-3}} = 94\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_m = 94\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 9{,}4 \times 10^{-2}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
k est en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$: le résultat sort en milligrammes par litre, pas en grammes par litre.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme A_e et k. C'est le NADH qui absorbe, mais il se forme en quantité égale à celle de l'éthanol : l'étalonnage relie donc directement A à la concentration en éthanol.

À LA CALCULATRICE



3.2.1 En tenant compte de la dilution, calculer la concentration massique C_S en éthanol dans la solution S.

Données utiles $C_m = 9{,}4 \times 10^{-2}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.1) ; prélèvement $V_S = 1$ mL de S ; fiole de $V_f = 100$ mL

L'échantillon est obtenu en diluant 1 mL de S dans une fiole de 100 mL. La masse d'éthanol se conserve lors de la dilution : $C_S\,V_S = C_m\,V_f$.

$$C_S = \frac{C_m\,V_f}{V_S} = \frac{9{,}4 \times 10^{-2} \times 100}{1} = 9{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_S = 9{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

MÉTHODE
Dilution : le facteur de dilution est $F = V_{\text{fille}}/V_{\text{prélevé}}$, ici 100. La solution mère est F fois plus concentrée que la solution fille.

3.2.2 En tenant compte de la dilution, calculer la concentration massique C_V en éthanol dans le vin.

Données utiles $C_S = 9{,}4\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (3.2.1) ; $V_V = 10$ mL de vin ; solution S de volume $V'_S = 100$ mL

On admet que tout l'éthanol des 10 mL de vin passe dans le distillat, ensuite ajusté à 100 mL : $C_V\,V_V = C_S\,V'_S$.

$$C_V = \frac{C_S\,V'_S}{V_V} = \frac{9{,}4 \times 100}{10} = 94\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_V = 94\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Les deux dilutions n'ont pas le même facteur : 100 pour l'échantillon, 10 seulement pour la solution S. Au total, le vin est 1000 fois plus concentré que l'échantillon.

3.3 Quelle est la valeur du titre alcoométrique, exprimé en degrés, du vin ?

Données utiles $C_V = 94\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (3.2.2) ; $\mu(\text{éthanol}) = 0{,}78\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; titre : nombre de litres d'éthanol dans 100 L de vin

Masse d'éthanol dans $V = 100$ L de vin : $m = C_V\,V = 94 \times 100 = 9{,}4 \times 10^3$ g.

Volume d'éthanol correspondant, avec $\mu = 0{,}78\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1} = 780\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$:

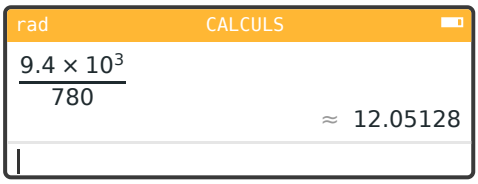
$$V_{\text{éthanol}} = \frac{m}{\mu} = \frac{9{,}4 \times 10^3}{780} = 12\ \text{L}$$

100 L de vin contiennent 12 L d'éthanol : le titre alcoométrique est de **12 degrés**.

PIÈGE
La masse volumique est donnée en grammes par millilitre : sans conversion, on obtient $1{,}2 \times 10^4$ mL, qu'il faut encore exprimer en litres.

COMPRENDRE
La donnée $M(\text{éthanol})$ ne sert pas : on raisonne en masses et en volumes, jamais en quantités de matière.

À LA CALCULATRICE



3.4 Ce vin est-il conforme au code de la santé publique ?

Le code de la santé publique impose à cette catégorie de vins de ne pas titrer plus de 18 degrés. Or le titre mesuré est de 12 degrés (3.3), et $12 < 18$.

Oui, ce vin est conforme au code de la santé publique.