Du sucre dans une comète artificielle

Bac S 2019 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **8 points** **Durée conseillée 1 h 20**

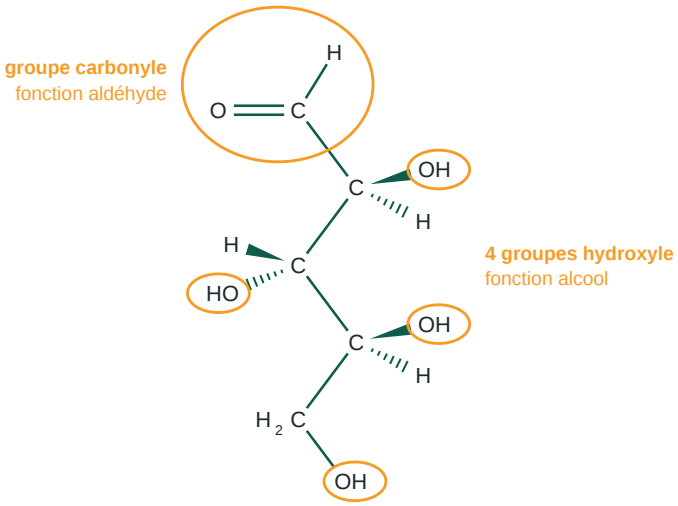
1.1 Recopier la représentation de la molécule de ribose en entourant les groupes caractéristiques. Nommer les fonctions correspondantes.

La molécule de ribose porte :

- un groupe carbonyle $C{=}O$ en bout de chaîne (carbone lié à un H) : fonction **aldéhyde** ;
- quatre groupes hydroxyle $-OH$: fonction **alcool**.

Un groupe carbonyle (fonction aldéhyde) et quatre groupes hydroxyle (fonction alcool).

PIÈGE
Confondre le nom du groupe (carbonyle, hydroxyle) et celui de la fonction (aldéhyde, alcool). Le carbonyle en bout de chaîne donne un aldéhyde ; au milieu d'une chaîne, ce serait une cétone.



1.1 · Ribose : groupes caractéristiques entourés

1.2 Repérer par un astérisque le ou les atomes de carbone asymétriques du ribose. Justifier.

Un atome de carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

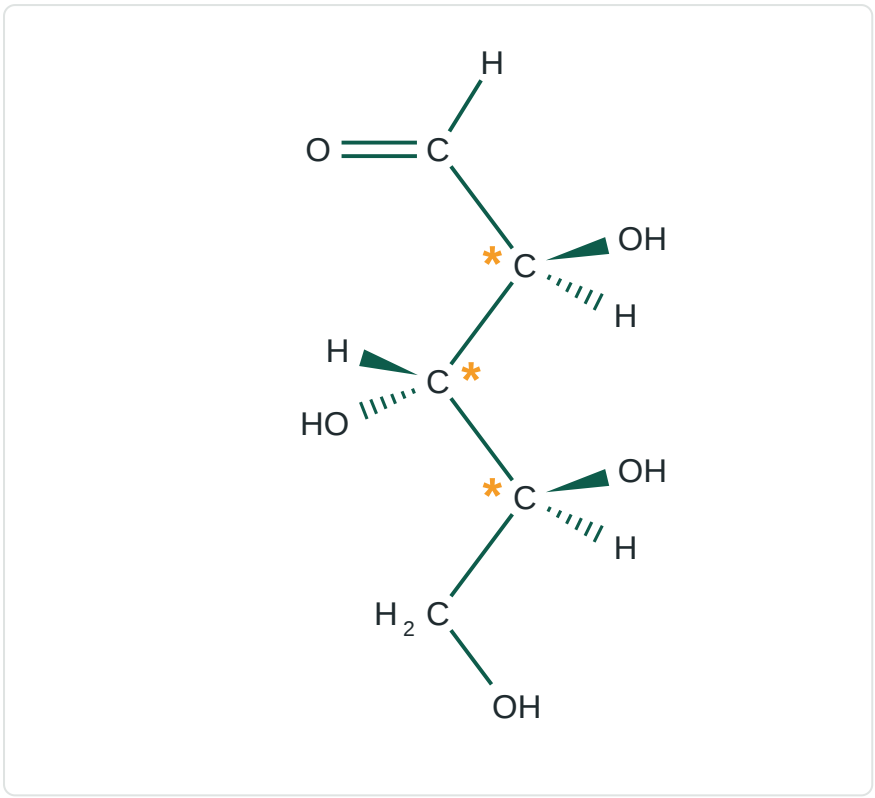
Les carbones n° 2, 3 et 4 de la chaîne sont chacun liés à un H, à un OH et à deux morceaux de chaîne différents : ils sont asymétriques.

Le carbone de l'aldéhyde n'a que trois voisins (double liaison) et celui du groupe CH_2OH porte deux H identiques : ils ne le sont pas.

Le ribose possède trois atomes de carbone asymétriques (voir la figure).

COMPRENDRE
Le carbone asymétrique et les stéréoisomères de configuration relevaient du programme de Terminale S ; ils ne figurent plus au programme actuel de la spécialité.

MÉTHODE
Éliminer d'abord les carbones engagés dans une double liaison et ceux qui portent deux H. Pour les autres, comparer les deux morceaux de chaîne en entier, pas seulement le premier atome.



1.2 · Ribose : les trois atomes de carbone asymétriques, marqués d'un astérisque

1.3 Deux stéréoisomères du ribose sont représentés en (a) et en (b). S'agit-il de molécules identiques, d'énantiomères ou de diastéréoisomères ? Justifier.

En plaçant un miroir vertical entre les deux dessins, la représentation (a) est l'image de la représentation (b) : la chaîne en zigzag est inversée de gauche à droite, et chaque liaison vers l'avant (triangle plein) ou vers l'arrière (hachures) garde sa nature.

Ces deux molécules ne sont pas superposables : la molécule est chirale, elle n'a pas de plan de symétrie puisque ses deux extrémités (CHO et CH_2OH) sont différentes.

(a) et (b) sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables : ce sont des **énantiomères**.

PIÈGE
Répondre « énantiomères » sans dire que les deux molécules ne sont pas superposables. Deux images dans un miroir qui se superposent sont une seule et même molécule.

COMPRENDRE
Des diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas images l'un de l'autre. Ce serait le cas si la configuration d'un seul ou de deux des trois carbones asymétriques avait changé.

1.4 Le ribose est assez soluble dans l'eau. Proposer une explication.

L'oxygène est bien plus électronégatif que l'hydrogène : les liaisons $O-H$ des quatre groupes hydroxyle sont polarisées, comme celles de l'eau.

Le ribose peut donc établir de nombreuses liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, par ses groupes hydroxyle et par l'oxygène du carbonyle. C'est en outre une molécule polaire, et l'eau est un solvant polaire.

Le ribose, polaire, forme des liaisons hydrogène avec l'eau : il y est soluble.

COMPRENDRE
Une liaison hydrogène s'établit entre un H lié à un atome très électronégatif (ici O) et un doublet non liant d'un autre atome O. Cinq atomes d'oxygène pour cinq carbones : le ribose s'entoure facilement de molécules d'eau.

2.1 En quoi la détection de ribose dans une comète artificielle apporte-t-elle un argument supplémentaire à la théorie des comètes comme source des molécules organiques qui ont rendu possible la vie sur Terre ?

Des acides aminés et des bases azotées ont déjà été trouvés dans des météorites, mais jamais le ribose, molécule-clé du vivant.

L'expérience reproduit ce que subit la glace d'une comète : irradiation par des UV, puis réchauffement à l'approche du Soleil. Du ribose se forme dans ces conditions.

Le ribose peut donc se former dans les comètes : elles ont pu apporter sur Terre cette brique du vivant qui manquait à la théorie.

PIÈGE
Recopier le texte sans conclure. La réponse attendue relie trois idées : le ribose n'avait jamais été détecté, il se forme dans des conditions cométaires, il est indispensable au vivant.

2.2 Quel est le nom du formaldéhyde en nomenclature officielle ?

Le formaldéhyde $HCHO$ est un aldéhyde (terminaison « -al ») à un seul atome de carbone (préfixe « méthan- »).

Le formaldéhyde est le **méthanal**.

2.3 Justifier le nom en nomenclature officielle de la molécule de glycéraldéhyde : 2,3-dihydroxypropanal.

- La chaîne carbonée compte trois atomes de carbone : « propan- ».
- Elle porte un groupe carbonyle en bout de chaîne, fonction aldéhyde : terminaison « -al ». Le carbone de ce groupe porte le numéro 1.
- Deux groupes hydroxyle sont liés aux carbones n° 2 et n° 3 : préfixe « 2,3-dihydroxy ».

Chaîne à 3 carbones, aldéhyde sur le carbone 1, groupes OH sur les carbones 2 et 3 : 2,3-dihydroxypropanal.

COMPRENDRE
L'aldéhyde l'emporte sur l'alcool : il donne la terminaison du nom et impose la numérotation. Le groupe OH est alors désigné par le préfixe « hydroxy » et non par la terminaison « -ol ».

2.4 Pour suivre l'avancement de l'étape 2, quelle est la méthode la plus adaptée : spectroscopie IR ou RMN du proton ? Argumenter en précisant les renseignements apportés par l'IR et la multiplicité des signaux RMN pour chaque molécule.

Infrarouge. Un spectre IR renseigne sur les liaisons, donc sur les groupes caractéristiques. Le glycolaldéhyde (réactif) et le glycéraldéhyde (produit) possèdent les mêmes liaisons : $C{=}O$ et $C{-}H$ d'aldéhyde, $O{-}H$ d'alcool. Les mêmes bandes sont présentes avant et après : l'IR distingue mal le réactif du produit.

RMN. Un proton ayant n voisins équivalents donne un signal à $n+1$ pics ; les protons des groupes OH donnent des singulets.

- Formaldéhyde $HCHO$: deux protons équivalents sans voisin, un singulet.
- Glycolaldéhyde $HO{-}CH_2{-}CHO$: trois signaux. CHO : triplet (2 voisins) ; CH_2 : doublet (1 voisin) ; OH : singulet.
- Glycéraldéhyde $HO{-}CH_2{-}CH(OH){-}CHO$: cinq signaux. CHO : doublet (1 voisin) ; CH : quadruplet ($2+1=3$ voisins) ; CH_2 : doublet (1 voisin) ; deux OH : deux singulets.

Le nombre de signaux et leur multiplicité changent au cours de la transformation.

La **RMN du proton** est la plus adaptée : les spectres du réactif et du produit sont différents, alors que leurs spectres IR présentent les mêmes bandes.

PIÈGE
Compter comme voisins les H des groupes OH. Seuls comptent les H portés par les carbones adjacents ; les H d'un même carbone, équivalents entre eux, ne se couplent pas.

COMPRENDRE
La RMN du proton était au programme de Terminale S ; elle ne figure plus au programme actuel de la spécialité, où seule la spectroscopie infrarouge est étudiée.

2.5.1 Dans l'étape intermédiaire du mécanisme, que représentent les flèches courbes ?

Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part d'un site donneur de doublet (riche en électrons) et pointe vers un site accepteur (pauvre en électrons).

Chaque flèche courbe représente le mouvement d'un doublet d'électrons, du site donneur vers le site accepteur.

COMPRENDRE
La flèche ① crée une liaison $C{-}C$. La flèche ② fait basculer un doublet de la double liaison $C{=}O$ sur l'oxygène, qui porte alors la charge négative dans le produit.

2.5.2 Identifier le site accepteur et le site donneur associés à la flèche ①. Justifier.

Données utiles électronégativités : H 2,2 ; C 2,6 ; O 3,4

Site donneur : l'atome de carbone qui porte la charge négative. Il possède un doublet non liant, c'est un site riche en électrons ; la flèche ① part de ce doublet.

Site accepteur : l'atome de carbone du formaldéhyde. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone ($3{,}4 > 2{,}6$) : la liaison $C{=}O$ est polarisée et ce carbone porte une charge partielle positive δ^+. C'est un site pauvre en électrons.

Donneur : le carbone chargé négativement ; accepteur : le carbone δ^+ du groupe carbonyle du formaldéhyde.

PIÈGE
Désigner l'oxygène du formaldéhyde comme accepteur parce qu'il termine la réaction avec la charge négative. La pointe de la flèche ① arrive sur le carbone ; l'oxygène, lui, est riche en électrons.

3.1 Rappeler la définition du temps de demi-réaction.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

PIÈGE
Écrire « la moitié de la durée de la réaction » ou « la moitié du réactif a disparu ». La seconde formule n'est juste que si le réactif est entièrement consommé dans l'état final.

3.2 Déterminer le temps de demi-réaction de l'expérience à 125 °C, en admettant que l'état final est identique pour toutes les températures.

Données utiles graphique : $n_0 = 250$ mmol de formaldéhyde ; palier de la courbe à 200 °C : $n_f \approx 25$ mmol

La courbe à 125 °C n'atteint pas son palier. L'état final étant le même à toutes les températures, on le lit sur la courbe à 200 °C : il reste $n_f \approx 25$ mmol de formaldéhyde.

La quantité de formaldéhyde consommée est proportionnelle à l'avancement. À $t_{1/2}$, la moitié de la quantité consommée au total a donc disparu :

$$n(t_{1/2}) = n_0 - \frac{n_0 - n_f}{2} = \frac{n_0 + n_f}{2} = \frac{250 + 25}{2} \approx 138 \text{ mmol}$$

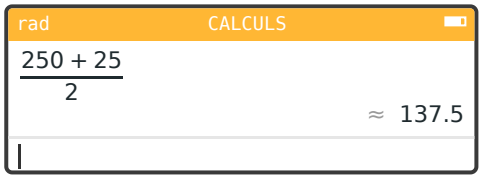
On lit l'abscisse du point d'ordonnée 138 mmol sur la courbe à 125 °C.

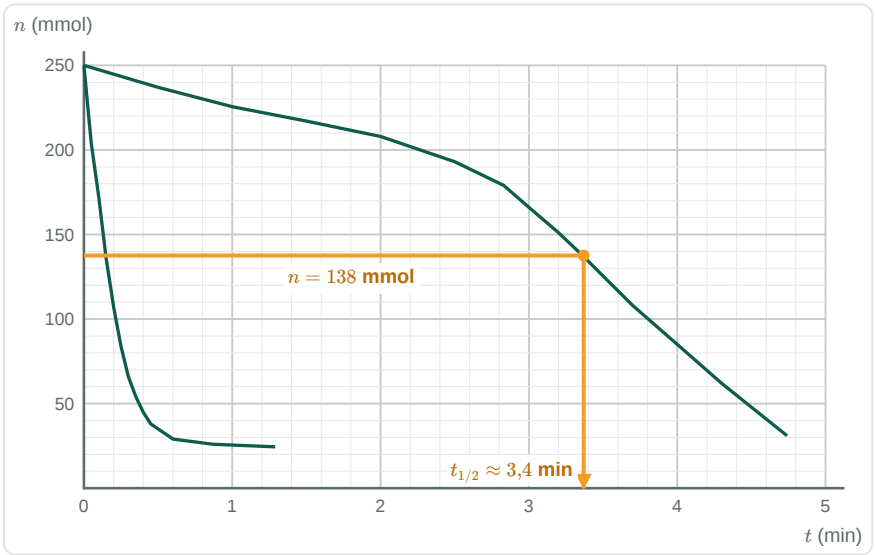
$t_{1/2} \approx 3{,}4$ min, soit environ 3 min 20 s.

PIÈGE
Lire le temps pour $n = 125$ mmol, la moitié de n_0 : le formaldéhyde n'est pas entièrement consommé. Autre erreur : prendre comme état final le dernier point de la courbe à 125 °C (30 mmol), alors que la réaction n'est pas terminée.

COMPRENDRE
Le sujet ne donne pas l'équation bilan, et elle est inutile : quel que soit le nombre stœchiométrique du formaldéhyde, la mi-avancement correspond au milieu entre n_0 et n_f. Lecture graphique : deux chiffres significatifs suffisent.

À LA CALCULATRICE





3.2 · Courbes à 125 °C et à 200 °C du sujet, avec la lecture de $t_{1/2}$ à 125 °C

3.3 Quelle est, en général, l'influence de la température sur la cinétique d'une réaction chimique ? Est-ce vérifié dans ces expériences ? Justifier.

Données utiles $n(t_{1/2}) \approx 138$ mmol et $t_{1/2}$ à 125 °C (3.2)

La température est un facteur cinétique : en général, plus elle est élevée, plus la transformation est rapide.

Sur le graphique, l'ordonnée 138 mmol est atteinte de plus en plus tôt quand la température augmente :

- à 125 °C : $t_{1/2} \approx 3{,}4$ min ;
- à 150 °C : $t_{1/2} \approx 1{,}5$ min ;
- à 175 °C : $t_{1/2} \approx 0{,}5$ min ;
- à 200 °C : $t_{1/2} \approx 0{,}15$ min.

Le temps de demi-réaction diminue quand la température augmente : l'influence de la température est bien vérifiée.

MÉTHODE

Pour comparer des vitesses à partir de courbes, comparer les temps de demi-réaction, ou les quantités restantes à une même date : à 1 min, il reste environ 225 mmol à 125 °C, mais environ 25 mmol à 200 °C.