

TS	Devoir surveillé N°6	lundi 30/04/2017
----	----------------------	------------------

Nom et Prénom :

Les parties A, B et C sont indépendantes.

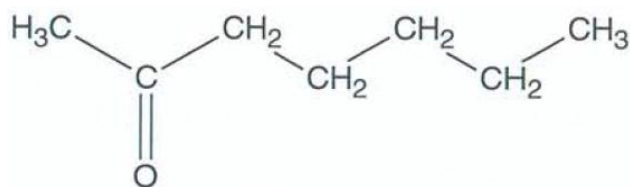
A. LA COMMUNICATION CHEZ LES ABEILLES (4 points)

L'absence de détection des sons, le peu de sensibilité au toucher, et la déficience de la vue dans l'obscurité de la ruche sont remplacés chez l'abeille par des émissions chimiques comme les phéromones. Ces substances sont produites par tous les individus d'une ruche. La transmission du message chimique induit un changement de comportement des abeilles qui le perçoivent.



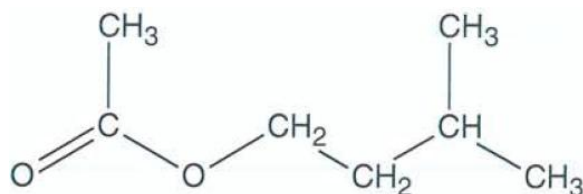
Phéromone d'alarme et phéromone d'attaque

Une des phéromones d'alarme est l'heptan-2-one. Elle est émise, entre autres, quand un intrus s'approche de la ruche ou qu'une abeille est agressée. La réaction d'alerte est immédiate dans la colonie, mais de courte durée.



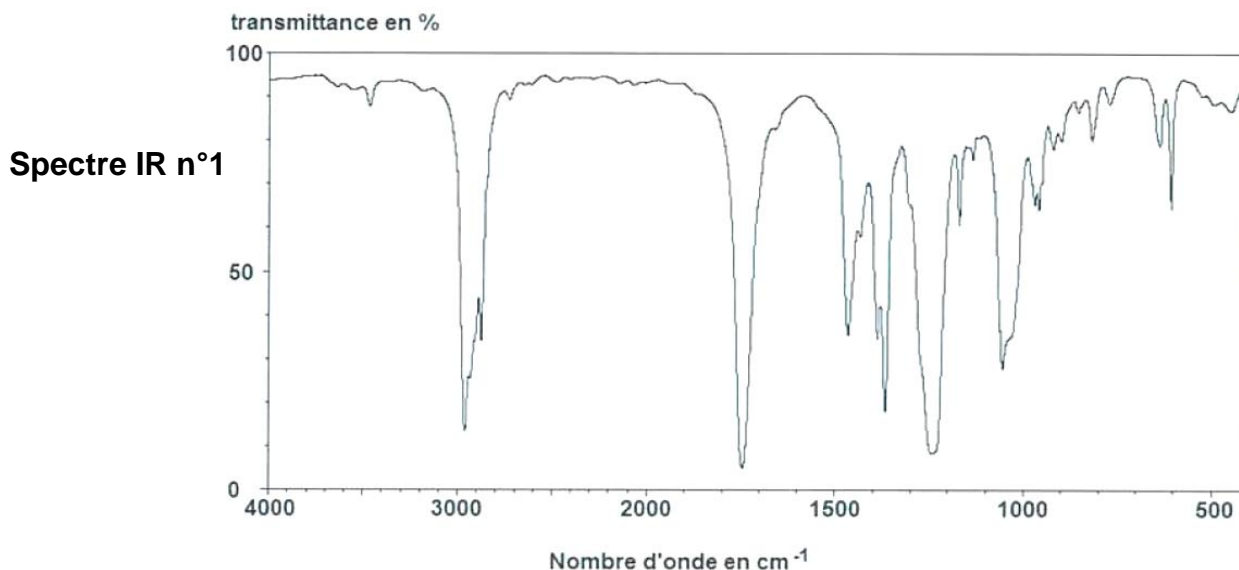
heptan-2-one

La phéromone d'attaque est l'éthanoate d'isoamyle. C'est une espèce chimique volatile qui est produite par des cellules bordant la poche à venin. C'est pourquoi, si une abeille pique, les glandes sécrétant cette phéromone restent avec le dard et continuent à émettre le signal d'attaque.

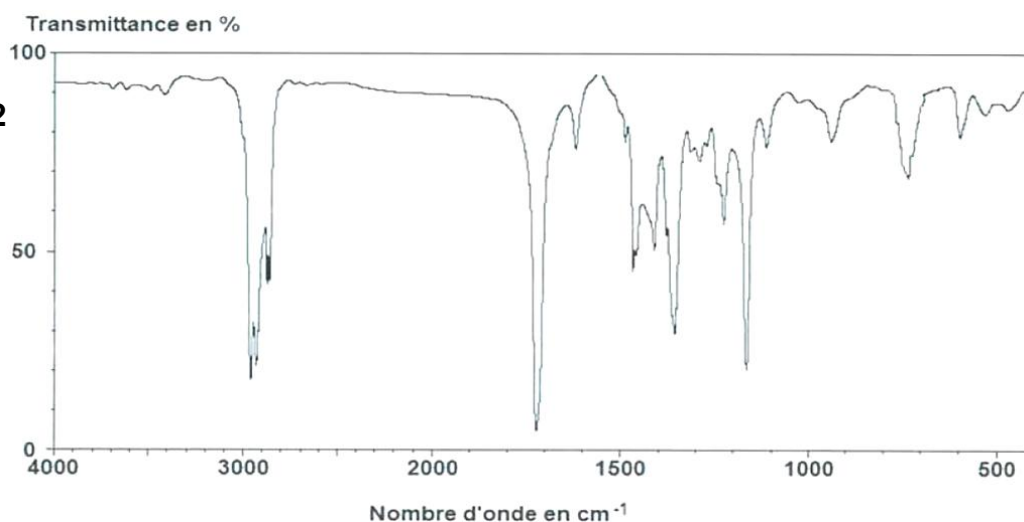


éthanoate d'isoamyle

Pour distinguer ces deux phéromones, on peut avoir recours à la spectroscopie infrarouge.



Spectre IR n°2



Bandes d'absorption IR de quelques types de liaisons chimiques

Liaison O–H libre	Entre 3500 et 3700 cm^{-1}	Bande fine
Liaison O–H lié	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison N–H	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte
Liaison O–H des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300 cm^{-1}	Bande forte et large
Liaison C–H	Entre 2800 et 3100 cm^{-1}	Bande moyenne à forte
Liaison C–H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm^{-1}	Double bande moyenne
Liaison C=O	Entre 1650 et 1750 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C=C	Entre 1625 et 1750 cm^{-1}	Bande forte
Liaison C–O	Entre 1200 et 1300 cm^{-1}	Bande forte

- Attribuer à chaque spectre IR la molécule de phéromone correspondante, en expliquant votre choix.

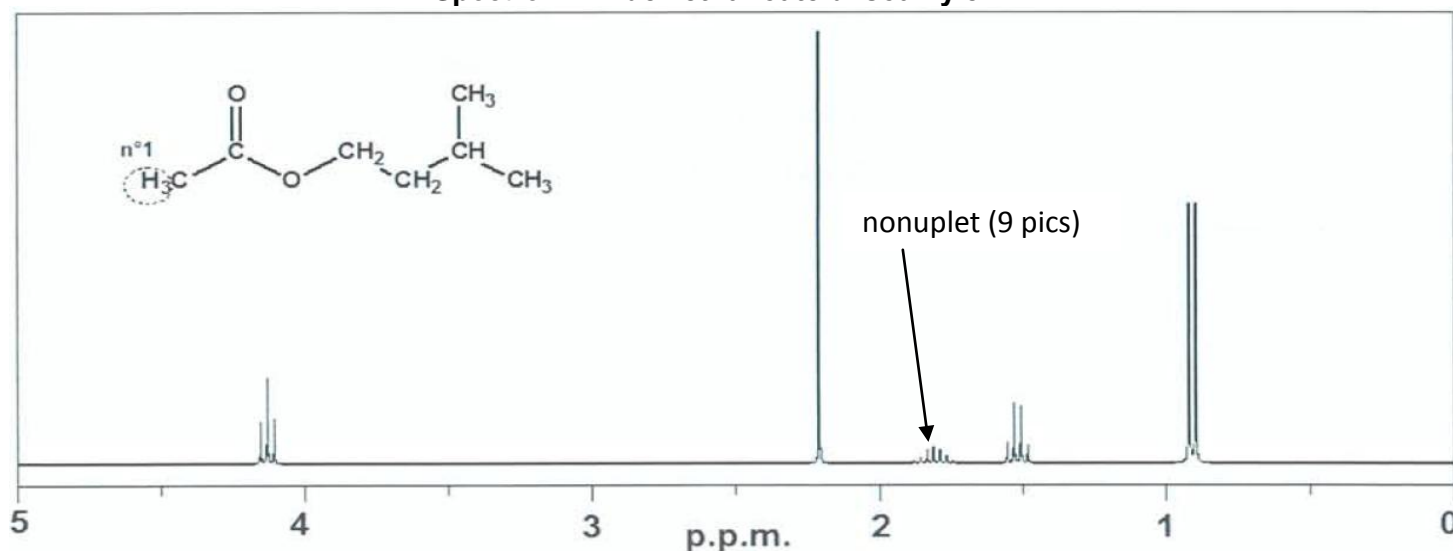
2

Le spectre RMN de l'éthanoate d'isoamyle est représenté ci-dessous.

- Repérer et numéroter les groupes de protons équivalents de la molécule d'éthanoate d'isoamyle, comme débuté ci-dessous avec l'exemple du groupe n°1 et justifier que le spectre correspond bien à la phéromone d'attaque.

2

Spectre RMN de l'éthanoate d'isoamyle :



B. LE MIEL SOURCE DE NOURRITURE (11,5points)

Lorsque les abeilles ouvrières rapportent le nectar à la ruche, elles le transmettent à des receveuses par trophallaxie (bouche-à-bouche). Celles-ci le font alors transiter plusieurs fois entre leur bouche et leur jabot (petite poche servant de réservoir à nectar) puis le donnent à d'autres receveuses et ainsi de suite. Sous l'effet de l'*invertase*, une enzyme présente dans le jabot des abeilles, les sucres sont lentement modifiés : le saccharose est hydrolysé en fructose et glucose. Le nectar se transforme ainsi en miel.

D'après le site www.insectes.org

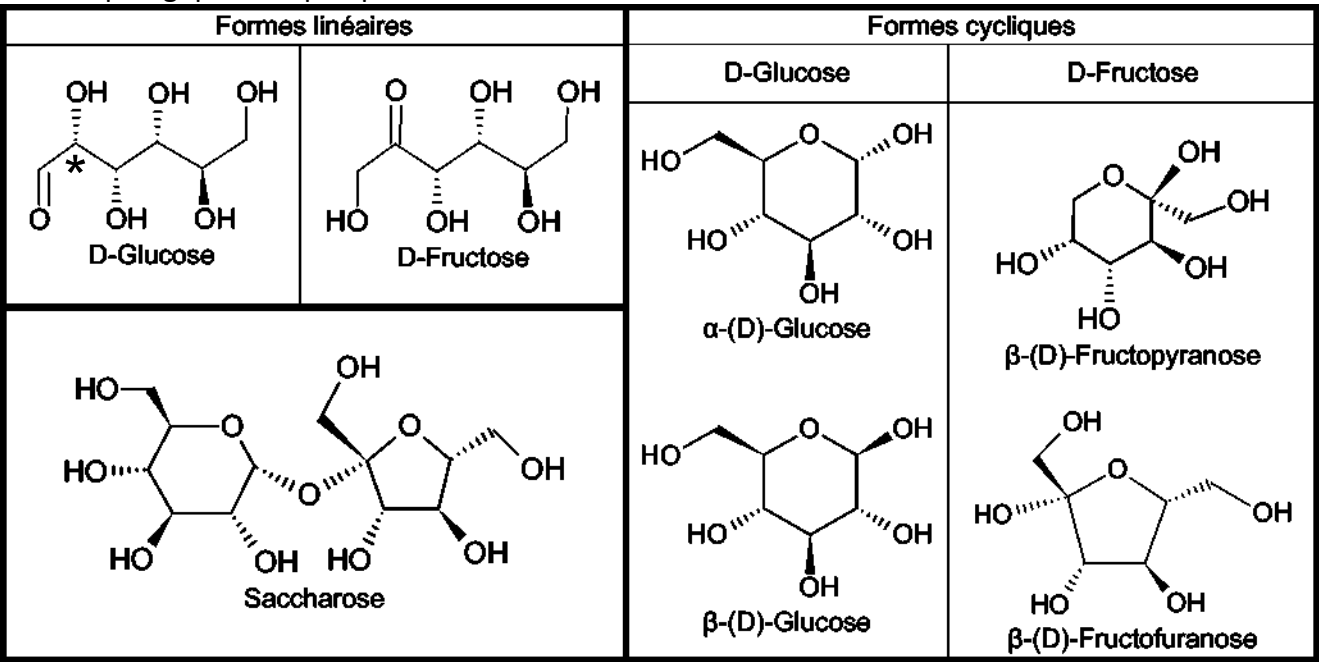
Données :

Espèce chimique	Saccharose	D-glucose	D-fructose	Eau
Masse molaire	342 g.mol ⁻¹	180 g.mol ⁻¹	180 g.mol ⁻¹	18,0g.mol ⁻¹

Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$;

Solubilité du saccharose dans l'eau à 20°C : 2,0 kg.L⁻¹ environ.

Formules topologiques de quelques sucres :



1. Étude de la structure du saccharose

Le saccharose est formé à partir du D-Glucose et du D-Fructose.

1.1. Le carbone n°2 de la forme linéaire du D-Glucose est identifié par un astérisque car il est asymétrique.

a/ Définir un carbone asymétrique. Identifier par un astérisque (directement sur l'énoncé) les autres carbones asymétriques de cette molécule.

0,75

b/ Donner la représentation de CRAM de cette molécule en s'intéressant uniquement au carbone asymétrique n°2. Représenter l'autre stéréoisomère dû au carbone asymétrique n°2 et préciser le type de relation d'isomérisie existant entre les deux molécules.

2

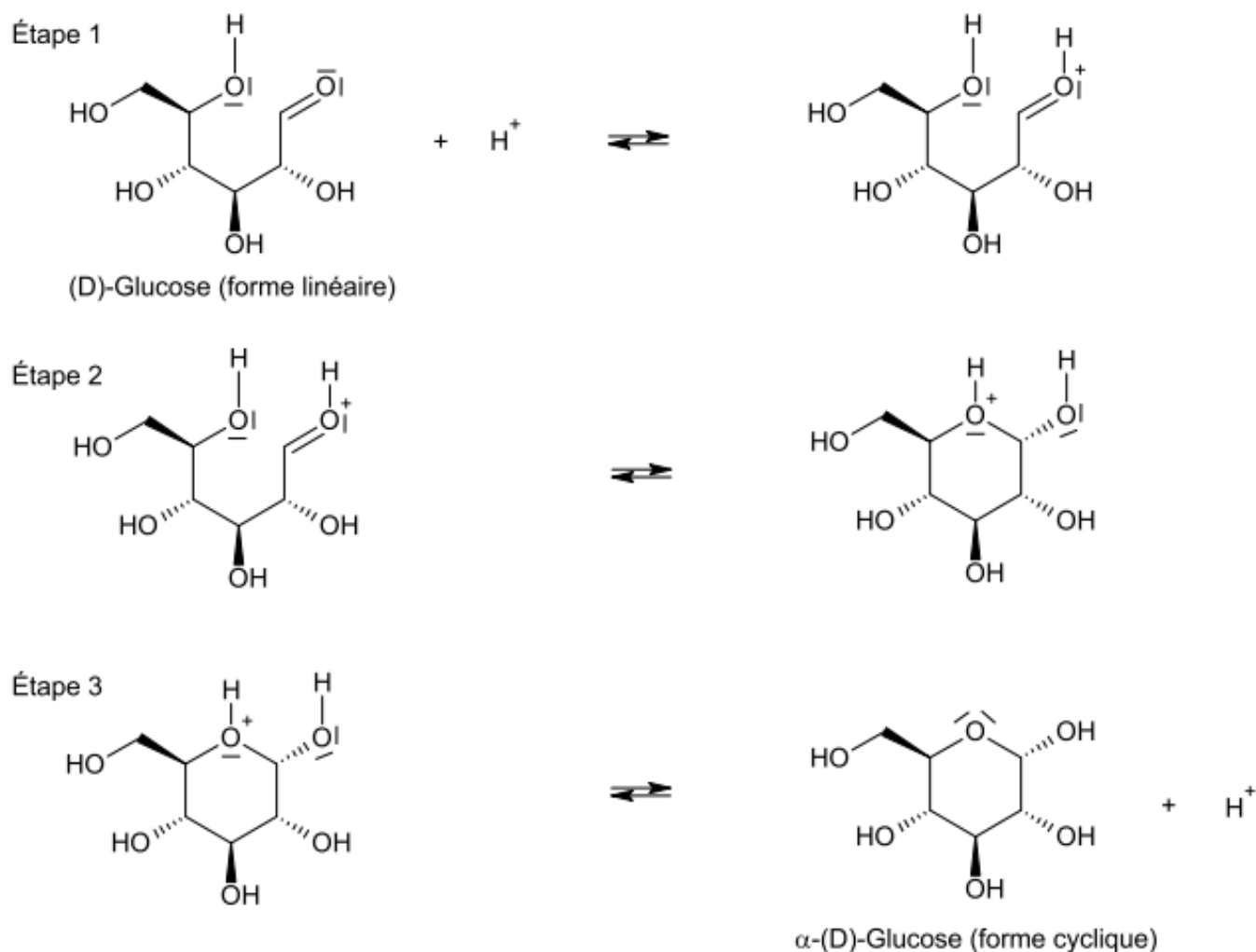
Par réaction entre deux de ses groupes caractéristiques, la forme linéaire du D-Glucose peut se transformer en l'une ou l'autre de ses formes cycliques lors d'une réaction de cyclisation. En solution aqueuse à 25°C, il s'établit un équilibre entre les différentes formes du glucose avec les proportions suivantes :

65 % de β -(D)-Glucose, 35 % de α -(D)-Glucose et environ 0,01 % de forme linéaire de D-Glucose.

Le mécanisme de la cyclisation est proposé ci-après, il peut conduire à l'un ou l'autre des stéréoisomères cycliques.

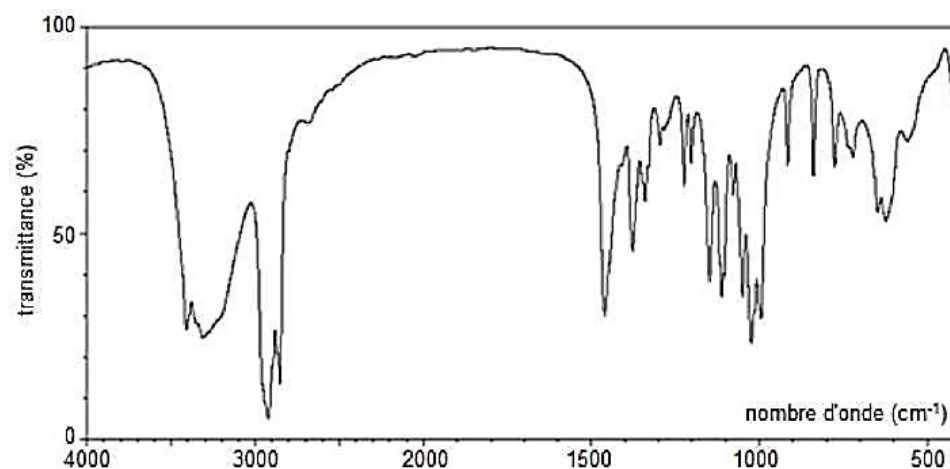
1.2. Dans un mécanisme réactionnel apparaissent usuellement des flèches courbes; que représentent-elles ? Compléter les trois étapes du mécanisme de cyclisation du D-Glucose, ci-dessous, avec les flèches courbes nécessaires

1,5



1.3. Le spectre infrarouge obtenu par analyse d'un échantillon de glucose est fourni ci-dessous. Ce spectre confirme-t-il la très faible proportion de la forme linéaire dans le glucose ? Justifier.

1



Source : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology – <http://sdfs.db.aist.go.jp>

1.4. Les formes linéaires du D-Glucose et du D-Fructose sont-elles stéréoisomères ? Justifier.

0,75

1.5. À partir de quelles formes cycliques du D-Glucose et du D-Fructose le saccharose est-il formé ?

0,5

2. L'hydrolyse du saccharose

Sous l'effet de l'*invertase*, le saccharose de formule brute est $C_{12}H_{22}O_{11}$ se transforme en glucose et en fructose dans le jabot des abeilles.

2.1. Modéliser, à l'aide des formules brutes, la transformation par une équation chimique. Vérifier qu'il s'agit bien d'une hydrolyse.

1

2.2. L'*invertase* est le catalyseur de la réaction d'hydrolyse du saccharose.

Citer les différents types de catalyse. Quel type de catalyse est mis en œuvre pour cette hydrolyse dans le jabot des abeilles ?

1

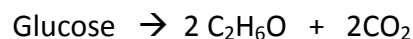
2.3. Les abeilles n'hibernent pas, elles hivernent. Bien que leur activité soit ralentie, elles s'alimentent en consommant le miel stocké dans la ruche. Quand le stock est insuffisant, il faut les nourrir avec des sirops dont la composition est proche de celle d'un miel. Un apiculteur amateur prépare un « sirop léger » par dissolution de 0,50 kg de saccharose dans 1,0 L d'eau à 20°C et l'introduit dans une ruche.

Déterminer la masse de glucose qui sera disponible pour les abeilles lorsqu'elles auront consommé le sirop, l'hydrolyse du saccharose étant considérée comme une réaction totale.

1,75

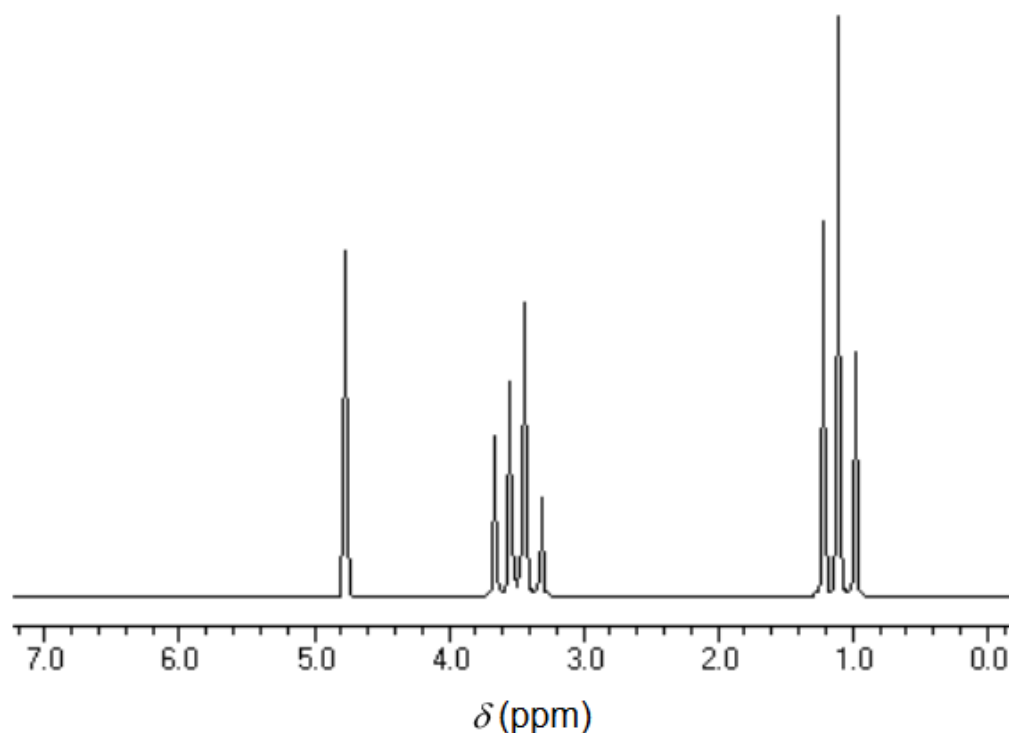
3. Fermentation du glucose

Le glucose est susceptible de fermenter : des microorganismes (levures) produisent une enzyme la *zymase* qui, par des réactions complexes, conduit le glucose à se décomposer. Cette décomposition est modélisée par l'équation suivante :



Le spectre RMN du proton, reproduit ci-dessous, est celui du produit $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ formé par fermentation. Donner la formule semi-développée de ce produit. Justifier votre démarche.

1,5



C. SOULAGER UNE PIQURE D'ABEILLES (4,5points)

La benzocaïne (4-aminobenzoate d'éthyle) est utilisée en médecine comme anesthésique local d'usage externe. Elle est présente dans des crèmes pour le traitement des coups de soleil ou des piqûres d'insectes.

Données :

Masse molaire en g.mol^{-1} : éthanol : 46,0 ; benzocaïne : 165,2 ; acide-4-aminobenzoïque : 137,1 ; zinc : 65,4 ;
4-nitrobenzoate d'éthyle : 195,2 ; ion zincate : 82,4 ; ion hydroxyde : 17,0 ; eau : 18,0.

Masse volumique de l'éthanol : $0,789 \text{ g.mL}^{-1}$

Utilisation atomique : définition

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique (qui ne tient pas compte de la quantité de sous-produits formés). Pour réduire la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. L'indicateur de l'efficacité d'un procédé est l'« utilisation atomique (UA) ».

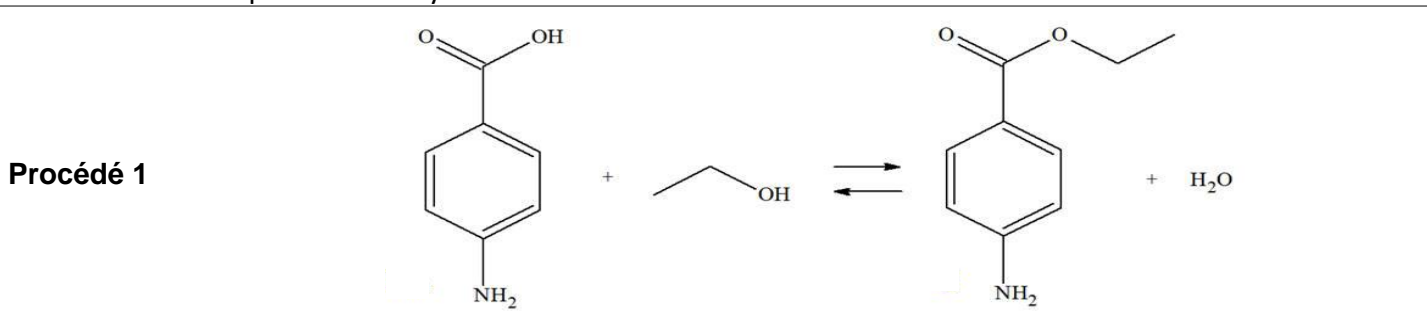
L'utilisation atomique est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les réactifs.

Utilisation atomique :
$$UA = \frac{a_i \times M_i(\text{produit})}{\sum b_j \times M_j(\text{réactif})}$$
 où a_i et b_j sont les coefficients stœchiométriques.

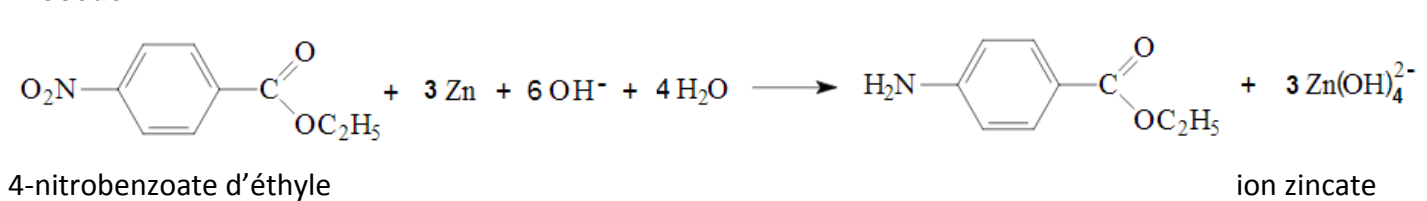
Plus cet indicateur est proche de 1 (100%), plus le procédé est efficace en terme d'économie d'atomes et moins le procédé génère de déchets.

D'après <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/787>

Il existe différents procédés de synthèse de la benzocaïne



Procédé 2



On réalise le procédé 1 pour la synthèse de la benzocaïne et on souhaite déterminer son rendement. Pour cela, on réalise le protocole suivant :

Dans un ballon de 100 mL, introduire une masse $m = 1,50 \text{ g}$ de l'acide 4-aminobenzoïque solide et un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'éthanol. Agiter doucement le mélange, le ballon étant placé dans un bain de glace et ajouter goutte à goutte 1 mL d'une solution concentrée d'acide sulfurique.

Chauffer à reflux pendant une heure, puis laisser revenir le mélange à température ambiante.

Après plusieurs étapes de séparation afin de récupérer le produit formé, on obtient un solide blanc qui est séché et pesé.

1. Montrer que la masse de benzocaïne, notée $m(\text{théorique})$ que l'on peut espérer former à l'issue de la synthèse vaut : $m(\text{théorique}) = 1,80 \text{ g}$.

2. En fin de synthèse, la masse de produit récupéré est $m(\text{expérimental}) = 0,94 \text{ g}$.

Définir et calculer le rendement de cette réaction.

3. Pour le procédé 1, s'agit-il d'une addition, d'une élimination ou d'une substitution ?

4. L'utilisation atomique du procédé 1 vaut $UA_1 = 0,90$. Peut-on retenir le procédé 2 dans le cadre de la chimie verte ?

1,5

1

0,5

1,25

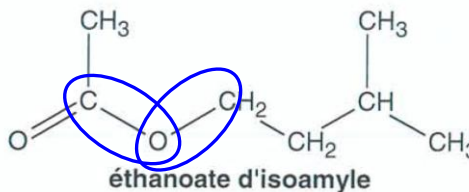
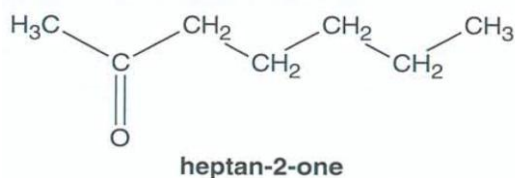
—

Correction du DS n°6

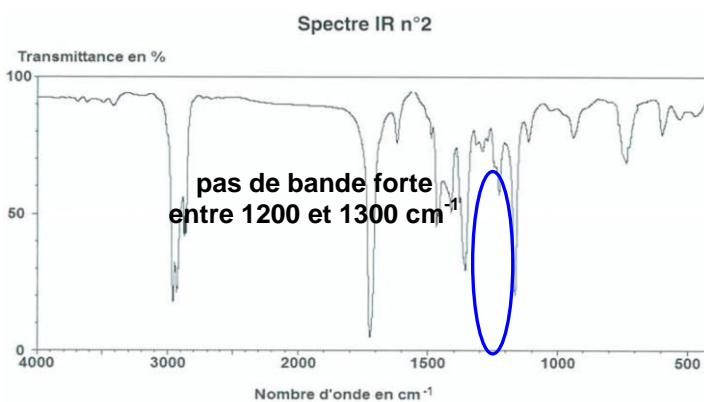
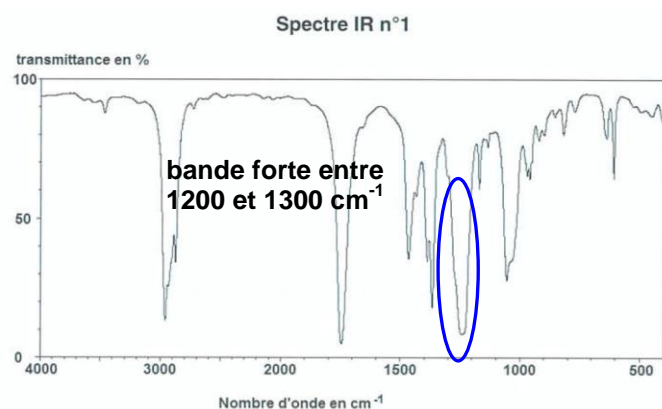
A. LA COMMUNICATION CHEZ LES ABEILLES

1. La spectroscopie IR permet d'identifier les liaisons présentes dans les molécules.

Cependant, pour distinguer les spectres de ces 2 molécules, il faut chercher la (ou les) liaison(s) qui les différencie :

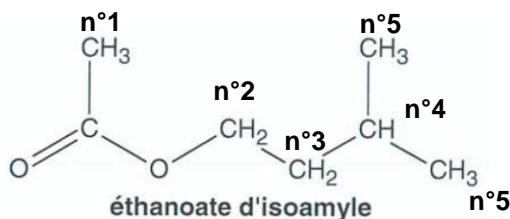


On constate que l'éthanoate d'isoamyle possède les mêmes liaisons que l'heptan-2-one mais également 2 liaisons C-O qui donnent une bande forte entre 1200 et 1300 cm^{-1} .



Conclusion : le spectre 1 est celui de l'éthanoate d'isoamyle et le spectre 2 celui de l'heptan-2-one.

2.



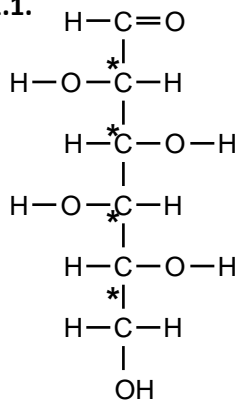
Groupes de protons équivalents	Nombre n d'atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone voisins	Multiplicité du signal associé (n+1) uplet
n°1	aucun	singulet
n°2	2	triplet
n°3	2+1 = 3	quadruplet
n°4	2+3+3 = 8	nonuplet
n°5	1	doublet

Ce tableau de prévision est conforme au spectre RMN obtenu : on peut donc penser qu'il s'agit bien du spectre RMN de l'éthanoate d'isoamyle.

B. LE MIEL SOURCE DE NOURRITURE

1. Étude de la structure du saccharose

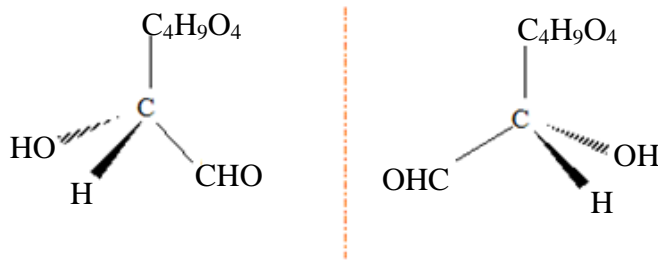
1.1.



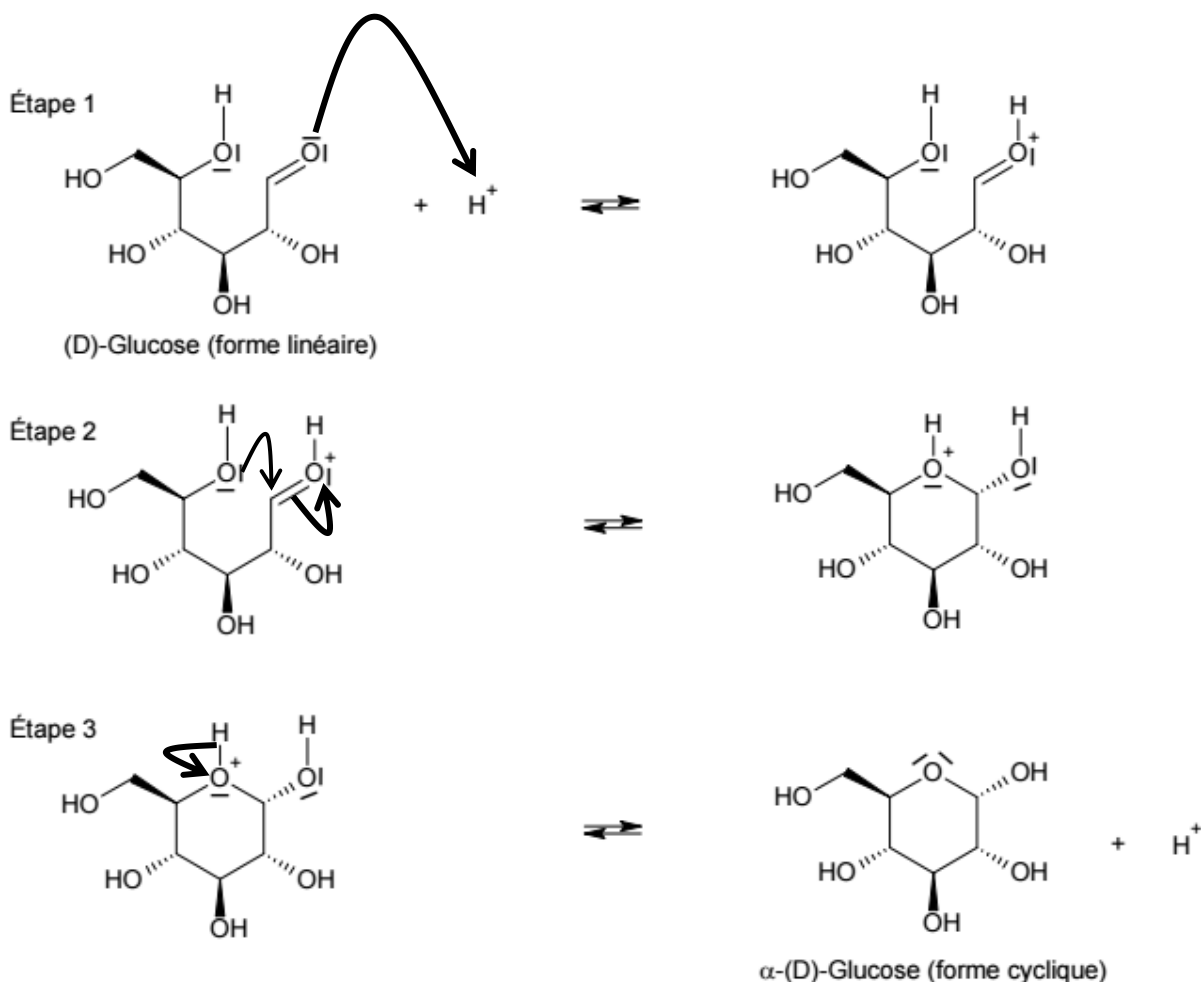
a/ Un carbone asymétrique est un carbone relié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

Le D-glucose possède 4 atomes de carbone asymétriques repérés par un astérisque *.

b/



1.2. Les flèches courbes représentent des transferts de doublets d'électrons, elles sont orientées d'un site donneur de doublets vers un site accepteur de doublets.

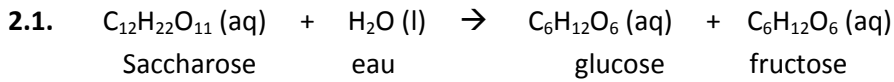


1.3. Le spectre infrarouge présente deux pics l'un vers 2900 cm^{-1} , caractéristique des liaisons C-H ; l'autre vers 3300 cm^{-1} , caractéristique des liaisons O-H liées. On note surtout l'absence d'un pic d'absorption entre 1650 et 1750 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle C=O présent dans la forme linéaire du D-glucose. Le D-glucose est donc soit absent, soit présent en très petite quantité, il est donc bien minoritaire.

1.4. Des stéréoisomères possèdent la même formule semi-développée, or ici le groupement carbonyle C=O du D-Glucose est sur le premier atome de carbone alors que dans D-Fructose il se trouve sur le deuxième atome de carbone. Ces deux molécules ne sont pas des stéréoisomères.

1.5. On observe les configurations spatiales des atomes de carbone asymétriques porteurs de l'atome d'oxygène reliant les deux parties de la molécule de saccharose et on les compare à celles des formes cycliques.

On voit que le saccharose est formé à partir du α -(D)-Glucose et du β -(D)-fructofuranose.



Pour équilibrer l'équation, il est nécessaire d'ajouter de l'eau du côté des réactifs, il s'agit bien d'une hydrolyse.

2.2. Il existe différents types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique. Cette hydrolyse dans le jabot des abeilles est catalysée par une enzyme : l'invertase. C'est une catalyse enzymatique.

2.3. Déterminons la quantité de matière initiale de saccharose :

$$n_i(\text{saccharose}) = \frac{m(\text{saccharose})}{M(\text{saccharose})} = \frac{0,50 \cdot 10^3}{342} = 1,46 \text{ mol}$$

Déterminons la quantité de matière initiale d'eau :

$$n_i(\text{eau}) = \frac{m(\text{eau})}{M(\text{eau})} = \frac{\rho(\text{eau}) \times V(\text{eau})}{M(\text{eau})} = \frac{1,00 \times 1,00 \cdot 10^3}{18,0} = 55,6 \text{ mol}$$

D'après l'équation chimique précédente, on sait que les coefficients stœchiométriques des réactifs étant égaux à 1, on en déduit que le saccharose est le réactif limitant.

$$x_{\max} = \frac{n_i(\text{saccharose})}{1} = 1,46 \text{ mol}$$

On cherche la masse de glucose formé à la fin de la réaction qui est supposée totale :

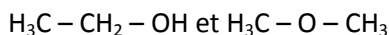
$$\begin{aligned} n_f(\text{glucose}) &= 1 \times x_{\max} = 1,46 \text{ mol} \\ m(\text{glucose}) &= n_f(\text{glucose}) \times M(\text{glucose}) = 1,46 \times 180 = 263 \text{ g} \end{aligned}$$

Les abeilles auront 263 g de glucose disponible.

3. Le spectre de RMN montre 3 signaux distincts, ce qui indique que le produit formé possède trois groupes de protons équivalents.

Solution n°1

Il existe deux isomères de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, dont les formules semi-développées sont :



$\text{H}_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$ possède des atomes d'hydrogène tous équivalents, son spectre ne présenterait qu'un seul pic.

Le produit formé est donc l'éthanol de formule $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

Solution n°2

On suppose que la molécule de formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ a pour formule semi-développée : $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Cette molécule possède bien 3 groupes de protons équivalents :

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$: ce groupe possède 2 protons voisins, le signal associé doit être un triplet.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$: ce groupe possède 3 protons voisins, le signal associé doit être un quadruplet.

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$: ce groupe ne possède aucun proton voisin, le signal associé doit être un singulet.

Le spectre RMN présente exactement chacun de ces trois signaux.

Le produit formé est donc l'éthanol de formule $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$.

C. SOULAGER UNE PIQURE D'ABEILLES

1. Soit n_1 la quantité de matière de l'acide 4-aminobenzoïque et n_2 la quantité de matière de l'éthanol. Il faut d'abord chercher le réactif limitant de la réaction du procédé 1.

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1,50}{137,1} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\rho_2 \times V_2}{M_2} = \frac{20,0 \times 0,789}{46,0} = 0,343 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

D'après l'équation chimique, on sait que les coefficients stœchiométriques des réactifs sont égaux à 1, on en déduit que l'acide 4-aminobenzoïque est le réactif limitant.

$$x_{\max} = \frac{n_1}{1} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On cherche la masse théorique de benzocaïne formée à la fin de la réaction en la supposant totale :

$$n_f(\text{théorique}) = 1 \times x_{\max} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(\text{théorique}) = n_f(\text{théorique}) \times M(\text{benzocaïne}) = 1,09 \cdot 10^{-2} \times 165,2 = 1,80 \text{ g}$$

2. Rendement de la réaction : $r = m(\text{expérimental}) / m(\text{théorique}) = 0,94/1,80 = 0,52$ soit **52%**

3. Il s'agit d'une réaction de substitution car un groupe d'atomes de la molécule étudiée est remplacé par un autre groupe d'atomes. La nature des liaisons covalentes reste inchangée.

4. L'utilisation d'atomes UA_1 du premier procédé vaut 0,90. Il faut donc calculer UA_2 pour comparer les 2 procédés.

$$UA_2 = \frac{165,2}{1 \times 195,2 + 3 \times 65,4 + 6 \times 17,0 + 4 \times 18,0} = 0,29$$

Le procédé 1 est donc celui qui a l'utilisation d'atomes le plus élevé donc le plus efficace en termes d'économie d'atomes et le procédé qui génère le moins de déchets. De plus, le seul déchet généré est de l'eau donc non polluant.