

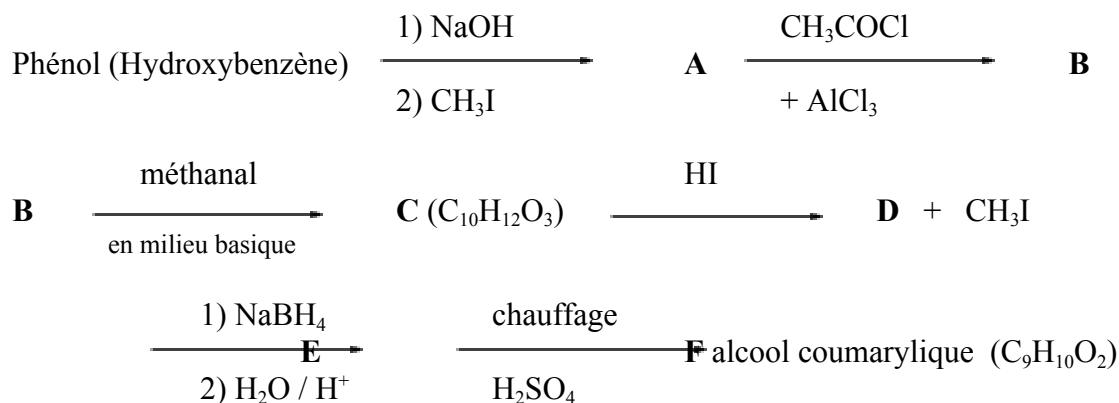
Le pin maritime est exploité en forêt landaise pour servir de matière première pour la fabrication de pâte à papier. On récupère aussi les produits résineux, matière de base importante pour l'industrie des parfums et des arômes. Quelques étapes de la transformation du pin sont évoquées dans les différentes parties du problème qui sont toutes indépendantes.

I. DÉLIGNIFICATION DU BOIS

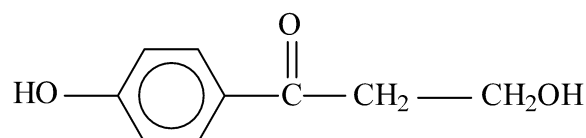
Les parois des cellules du bois sont constituées de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, polymère hydrophobe qui assure la résistance mécanique du bois. Pour obtenir la pâte à papier, il est nécessaire d'éliminer la lignine.

1. Synthèse de l'alcool coumarylique

Les lignines sont des polymères dont le motif de base dérive de l'alcool coumarylique. On se propose de réaliser la synthèse de l'alcool coumarylique à travers les étapes suivantes :



On donne la formule semi-développée de **D** :



1.1. Donner la formule semi-développée et le nom de **A**.

1.2. a. Donner la formule semi-développée de **B** qui correspond au composé obtenu à partir de **A** par une monosubstitution et pour lequel l'encombrement stérique est moindre.

1.2.b. Représenter deux formes mésomères (judicieusement choisies) de l'intermédiaire de Wheland conduisant à **B**. À l'aide de quelques phrases, proposer une explication justifiant la régiosélectivité observée pour la réaction.

1.2.c. Pourquoi a-t-on réalisé la première étape conduisant à **A** ?

1.3.a. Écrire le mécanisme de la réaction au cours de laquelle le composé **C** est formé et donner sa formule semi-développée (on pourra utiliser une formule simplifiée pour **B**).

1.3.b. Quel autre composé (minoritaire) peut-on obtenir par condensation ?

1.4.a. Écrire les formules semi-développées de **D**, **E** et **F**.

1.4.b. Comment justifier la régiosélectivité de la réaction conduisant de **E** à **F** ?

2. Fragmentation de la lignine au cours du procédé alcalin

Données à 298 K

$pK_{a1}(H_2S/HS^-) = 7$ $pK_{a2}(HS^-/S^{2-}) = 12$ produit ionique de l'eau $pK_e = 14$

$pK_a(ROH/RO^-) \approx 16$ à 18

$pK_a(RSH/RS^-) \approx 10$ à 12

Pour obtenir la pâte à papier, dans le procédé alcalin, on dégrade chimiquement la lignine en chauffant le bois en présence de sulfure de sodium et d'hydroxyde de sodium.

2.1.a. A l'aide des données fournies, évaluer le pH d'une solution molaire de sulfure de sodium puis celle d'une solution molaire d'hydrogénosulfure de sodium (on se contentera de solutions approchées ne faisant pas intervenir d'équation du second degré).

2.1.b. Comparer la basicité (au sens de Bronstéd) des ions hydroxyde et hydrogénosulfure. Ce dernier est souvent un meilleur nucléophile que l'ion hydroxyde. Comment peut-on expliquer qualitativement cette différence ?

2.1.c. Comparer les rôles acides d'un thiol ou d'un alcool aliphatiques, en solution aqueuse.

Au cours des dégradations, on note la formation de composés organiques soufrés d'odeur nauséabonde. Ils sont formés à partir des groupes méthoxy présents dans la lignine symbolisée par $R'OCH_3$.

2.2.a. Le méthanethiol est obtenu par réaction entre la lignine et l'hydrogénosulfure de sodium ; traduire ces observations par une (ou des) équation-bilans.

2.2.b. Le méthanethiol réagit aussi avec le dioxygène en présence d'un catalyseur. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

II. OBTENTION DE L'HYDROGÉNSULFITE D'AMMONIUM

Pour éliminer la lignine, un autre procédé dit « acide » utilise l'hydrogénosulfite d'ammonium NH_4HSO_3 . Ce composé intervient à différents niveaux, par ses propriétés acido-basiques et par ses propriétés oxydo-réductrices. Il est aussi utilisé dans le blanchiment de la pâte à papier.

1. Différents degrés d'oxydation de l'élément soufre

Données numéro atomique H = 1 O = 8 S = 16

1.1. Calculer le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion hydrogénosulfite et dans le dioxyde de soufre.

1.2. L'ion hydrogénosulfite peut jouer le rôle de réducteur ou d'oxydant. Ecrire deux demi-équations rédox faisant apparaître des rôles.

1.3. Rappeler la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental.

1.4. Proposer une forme de Lewis pour l'ion hydrogénosulfite ; à l'aide de la théorie de la répulsion des paires électroniques de valence, préciser sa géométrie (l'atome de soufre est l'atome central et il n'y a pas de liaison hydrogène-soufre).

2. Propriétés acido-basiques du dioxyde de soufre en solution

2.1. Le dioxyde de soufre provient de la combustion du soufre solide en présence d'air suivant l'équation-bilan



Calculer la variance de cet équilibre. En utilisant les lois de modération, indiquer les influences de la pression et de la température sur cet équilibre (aucune démonstration n'est attendue).

2.2. Le dioxyde de soufre passe dans des tours de lavage où il est dissous dans l'eau. On l'assimile dans la suite du problème à de l'acide sulfureux H_2SO_3 .

La courbe 1 fournie dans l'annexe 1 correspond à la simulation du dosage (suivi par pH-métrie) de 10,0 cm³ d'une solution d'acide sulfureux de concentration égale à 0,100 mol.L⁻¹ par l'hydroxyde de sodium de même concentration.

2.2.a. Indiquer la nature des électrodes utilisées dans le cas d'un dosage pH-métrique (aucun détail technologique n'est attendu).

2.2.b. A l'aide des valeurs lues sur la courbe, évaluer les pK_a de l'acide sulfureux. L'une des évaluations est-elle plus précise que l'autre ? (Justifier brièvement la réponse).

2.2.c. Commenter brièvement l'allure du début de la courbe de dosage.

2.3. On réalise le même dosage que précédemment, en ajoutant avant le dosage, dans 10,0 cm³ d'acide sulfureux de concentration égale à 0,100 mol.L⁻¹, $2 \cdot 10^{-3}$ mole de nitrate d'argent totalement soluble. Sachant que le sulfite d'argent précipite dès le début du dosage ($\text{pK}_s(\text{Ag}_2\text{SO}_3) = 13,8$), prévoir l'allure de la nouvelle courbe de dosage : sans utiliser de papier millimétré, retracer l'allure de la courbe 1 et donner l'allure de la nouvelle courbe sur le même graphe. Justifier brièvement le tracé ; il n'est pas demandé de calculer le pH de points particuliers (L'hydroxyde d'argent ne précipite pas au cours du dosage).

2.4. La courbe 2 fournie dans l'annexe 1 correspond à la simulation du dosage de 10,0 cm³ d'une solution d'acide sulfureux de concentration égale à 0,100 mol.L⁻¹ par une solution d'ammoniaque de concentration inconnue ($\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$).

2.4.a. Commenter l'allure de la courbe en écrivant les équation-bilans des réactions correspondant aux différentes parties de la courbe et en calculant les constantes d'équilibre associées.

2.4.b. En déduire la concentration de la solution d'ammoniaque.

III. DIAGRAMMES BINAIRES D'UN MÉLANGE D' α -PINENE ET DE β -PINENE

Les produits résineux présents dans le bois se retrouvent dans la liqueur de cuisson. Les composants volatils de la résine sont récupérés et constituent après condensation l'essence de papeterie. Sa composition dépend de très nombreux facteurs mais on trouve toujours un mélange d'hydrocarbures monoterpéniques dont l' α -pinène et le β -pinène, matières premières d'un grand nombre d'arômes synthétiques.

1. Diagramme isotherme de l'équilibre liquide-vapeur du mélange d' α et de β -pinène

A 115 °C, on désigne par $P_{1\text{sat}} = 0,40$ bar la pression du vapeur saturante de l' α -pinène et par $P_{2\text{sat}} = 0,32$ bar la pression du vapeur saturante du β -pinène.

On étudie l'équilibre entre une phase liquide et une phase vapeur gazeuse, contenant chacune les deux constituants.

Les deux substances constituent un mélange idéal à l'état liquide et à l'état gazeux. On désigne par x_{ig} les fractions molaires des constituants dans la phase gazeuse et x_{il} les fractions

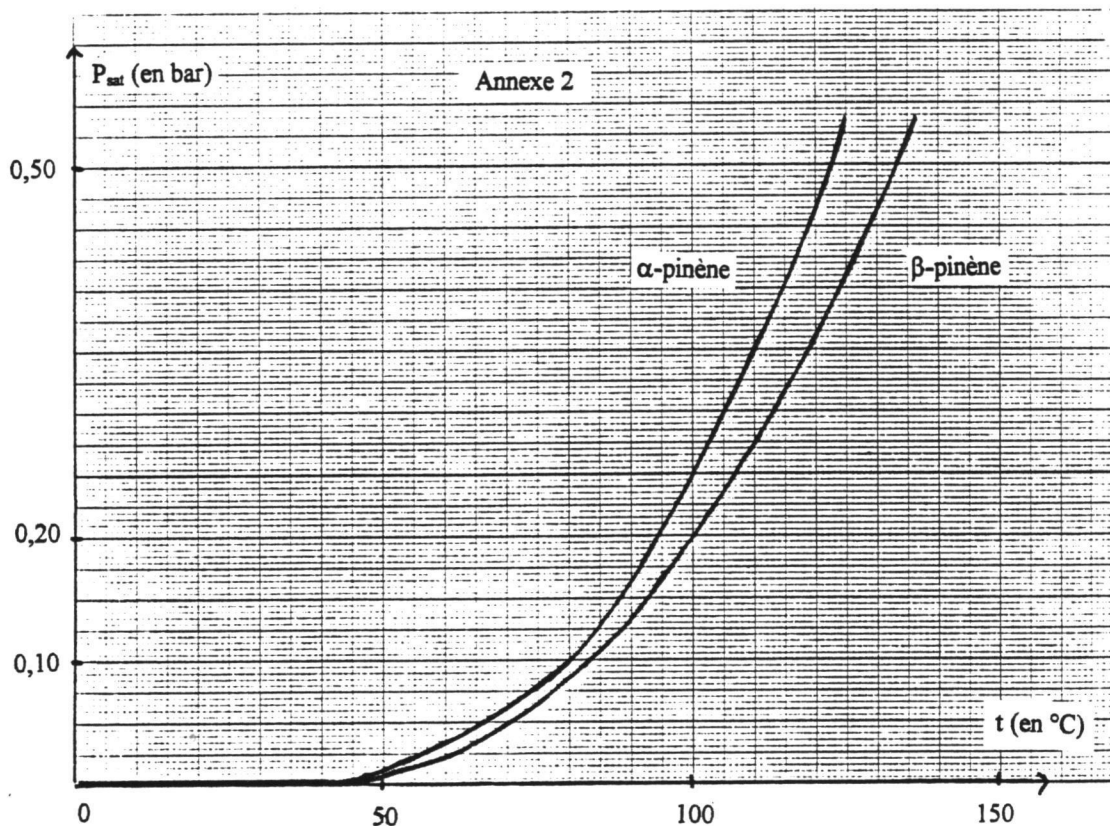
molaires des constituants dans la phase liquide ; l'indice 1 est réservé à l' α -pinène. Soient P_1 et P_2 les pressions partielles et P la pression totale.

- 1.1. Etablir les deux expressions $P = f(x_{2l})$ et $P = g(x_{2g})$ pour le mélange idéal à 115 °C. Montrer en particulier que
$$g(x_{2g}) = \frac{1,6}{4 + x_{2g}}$$
- 1.2. Tracer sur papier millimétré le diagramme isotherme à 115 °C. (On se contentera de placer correctement quatre points judicieusement choisis).
- 1.3. Indiquer sur le diagramme le nom donné aux deux courbes et préciser la nature des phases dans les trois zones du plan.

2. Diagramme isobare isotherme de l'équilibre liquide-vapeur du mélange d' α et de β -pinène

Sur l'annexe 2 sont représentées les courbes donnant la pression de vapeur saturante de l' α et du β -pinène en fonction de la température.

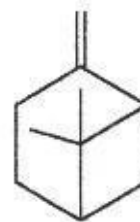
- 2.1. Utiliser ces courbes pour tracer (sans justification théorique et sans utiliser de papier millimétré) l'allure du diagramme isobare sous $P = 0,35$ bar.
- 2.2. Préciser le nom des courbes et la nature des phases dans les différentes zones du plan.
- 2.3. Les courbes représentées sur l'annexe 2 sont interrompues car au delà de 140 °C les pinènes se décomposent. Si l'on souhaite séparer par distillation fractionnée un mélange d' α et de β -pinène sous pression réduite, est-il préférable de travailler sous 0,35 ou sous 0,50 bar ? (On n'attend qu'une justification qualitative).



IV. PYROLYSE DU β -PINÈNE

1. Structure du β -pinène

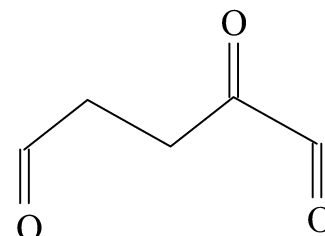
Sachant que le β -pinène (de formule brute $C_{10}H_{16}$) a la structure suivante, indiquer les carbones asymétriques et le nombre de stéréoisomères de configuration que présente le β -pinène.



2. Structure du myrcène

Le myrcène de formule brute $C_{10}H_{16}$ est l'un des composés obtenus par pyrolyse du β -pinène. On se propose de déterminer sa structure.

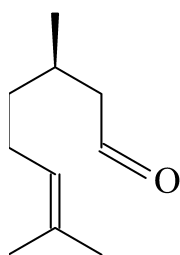
L'ozonolyse du myrcène suivie d'une hydrolyse acide en présence de zinc, conduit à l'obtention de deux molécules de méthanal, d'une molécule de propanone et d'une molécule de 2-oxopentanedial.



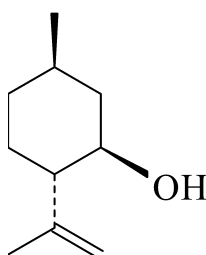
- 2.1. Ecrire les représentations topologiques des trois structures possibles pour le myrcène.
- 2.2. L'hydrogénation partielle du myrcène en présence de nickel de Sabatier, conduit à utiliser des quantités équimolaires de myrcène et de dihydrogène. Sachant que le nickel de Sabatier permet l'hydrogénation sélective des alcènes monosubstitués, montrer qu'il ne reste que deux formules possibles pour le myrcène.
- 2.3. Sachant que le produit résultant de l'hydrogénation du myrcène en présence de nickel de Sabatier ne possède pas de liaisons conjuguées, en déduire la formule semi-développée du myrcène.

3. Transformation du myrcène en menthol

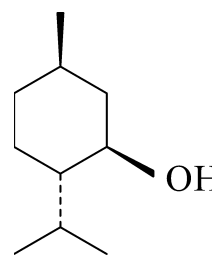
Un procédé permet de transformer en plusieurs étapes le myrcène en (+)-citronellal. Ce dernier s'isomérisé en isopulégol qu'on hydrogène en menthol.



(+)-citronellal



isopulégol

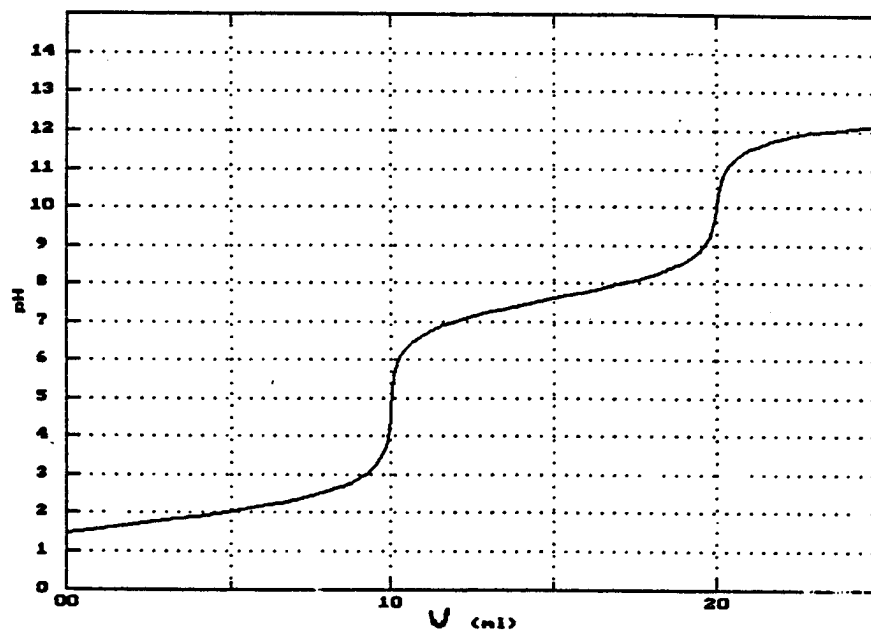


menthol

- 3.1.a. Que signifie le symbole (+) situé devant le nom de la molécule ?
- 3.1.b. Comment vérifier expérimentalement qu'une solution de citronellal correspond effectivement au (+)-citronellal ? Donner le nom de l'appareil de mesure utilisé ; préciser brièvement les réglages à effectuer et les paramètres dont dépend la grandeur mesurée.
- 3.2.a. Indiquer la configuration absolue du carbone portant la fonction alcool de l'isopulégol.
- 3.2.b. Représenter en perspective le conformère le plus stable de l'isopulégol.

Dosage de $10,0 \text{ cm}^3$ d'acide sulfureux $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ par de l'hydroxyde de sodium $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Courbe 1



Dosage de $10,0 \text{ cm}^3$ d'acide sulfureux $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'ammoniaque

Courbe 2

