

Durée 4 heures

Durée 4 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Le sujet comporte deux parties indépendantes contenant chacune des questions indépendantes.

Problème A : Stylo plume et effaceur

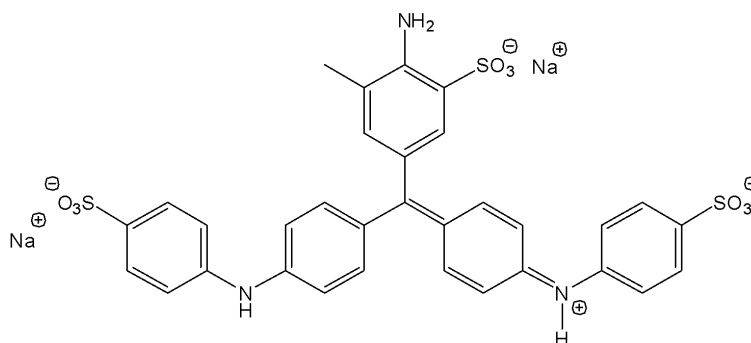
Lorsque l'on utilise un stylo plume, la plume libère l'encre qui va pénétrer le papier et le colorer sur une légère profondeur.

Les constituants principaux de l'encre sont :

- un liquide pour assurer la viscosité et la solubilité du colorant (en général un alcool) ;
- une espèce colorée (dans le cas de l'encre bleue, c'est le bleu d'aniline) ;
- un antibactérien pour empêcher le développement de bactéries ;
- des tensio-actifs pour diminuer la tension de surface et permettre une meilleure répartition de l'encre sur le papier par la plume ;
- des additifs.

1. Le bleu d'aniline

La formule du bleu d'aniline solide de formule brute $C_{32}H_{25}N_3Na_2O_6S_3$ est la suivante :



En solution, on note $\text{HB}^{2-}_{(\text{aq})}$ l'espèce dissoute.

Suivant le pH du milieu, le bleu d'aniline existe sous différentes formes ayant des couleurs distinctes :



1.1. Quel est l'intérêt des groupements sulfonate -SO_3^- greffés sur la molécule ?

1.2. Où sont les sites acido-basiques dans la molécule de bleu d'aniline ?

1.3. Quel additif doit nécessairement contenir l'encre pour ne pas observer de changement de teinte de l'encre ?

2. Dosage du bleu d'aniline dans une cartouche du commerce

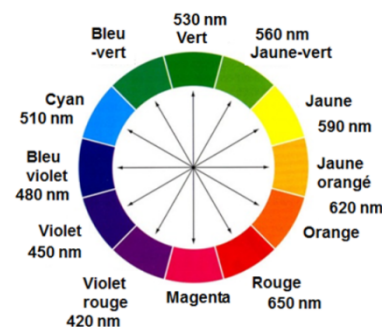
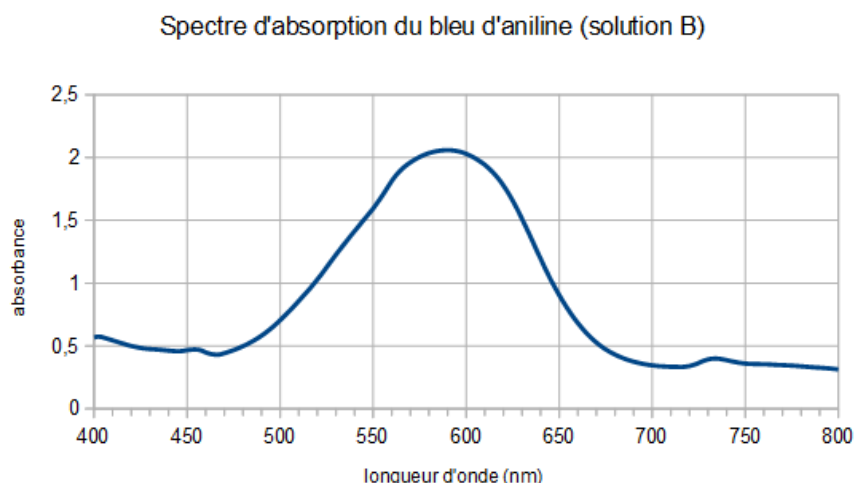
On réalise le protocole suivant :

Préparation de la solution A : dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit la totalité de l'encre d'une cartouche (de volume 0,75 mL) et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Préparation de la solution B : on prélève à l'aide d'une pipette jaugée 50,0 mL de la solution A que l'on introduit dans une fiole jaugée de 100 mL et que l'on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

On réalise ensuite le spectre d'absorption visible de la solution fille en utilisant une cuve de 1 cm d'épaisseur. On trouve dans la littérature le coefficient d'absorption molaire du bleu d'aniline :

$$\varepsilon = 5,00 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$



Cercle chromatique

2.1. Rappeler la loi reliant l'absorbance d'une solution à la concentration de l'espèce colorée et préciser la nature de chaque terme ainsi que son unité. Comment se nomme cette loi ? De quels paramètres dépend le coefficient d'absorption molaire ε ? Quelles grandeurs ont été omises dans la littérature concernant la valeur de ε du bleu d'aniline ?

2.2. À l'aide du spectre d'absorption, retrouver la couleur de la solution.

2.3. Calculer la concentration en bleu d'aniline dans la solution B, en déduire la masse de bleu d'aniline contenue dans une cartouche d'encre.

2.4. En expliquant votre démarche, proposer une estimation de la consommation française annuelle de bleu d'aniline.

3. Le côté blanc de l'effaceur

Cette encre peut être effacée par le côté blanc d'un effaceur. Celui-ci contient une solution

d'hydrogénosulfite de sodium (Na^+ ; HSO_3^-).

3.1. Étude de l'ion hydrogénosulfite

3.1.1. Donner la formule de Lewis de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- .

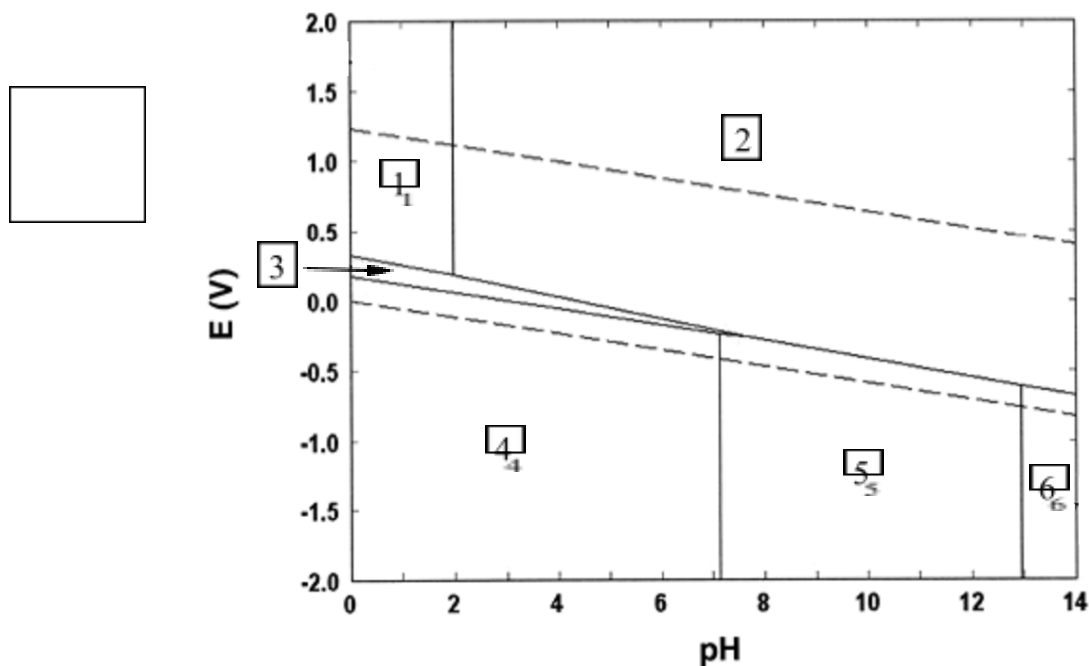
3.1.2. Donner sa représentation tridimensionnelle par le modèle VSEPR. Comment se nomme la géométrie de la molécule ?

3.1.3. Comment qualifie-t-on HSO_3^- d'un point de vue acido-basique ? Évaluer le pH d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium.

3.1.4. Quel est le nombre d'oxydation maximal de l'élément soufre ? Justifier.

3.1.5. Quel est le nombre d'oxydation du soufre dans l'ion hydrogénosulfite ?

On donne le diagramme E-pH de l'élément soufre :



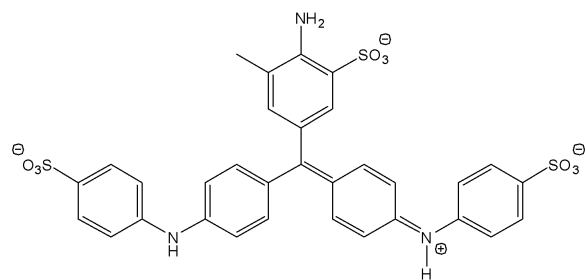
3.1.6. Placer les espèces $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$, $\text{HS}^-_{(\text{aq})}$, $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$, $\text{S}_{(\text{s})}$, $\text{HSO}_4^-_{(\text{aq})}$ et $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ dans les différents domaines en expliquant succinctement votre démarche.

3.1.7. Que représentent les deux droites en pointillés ?

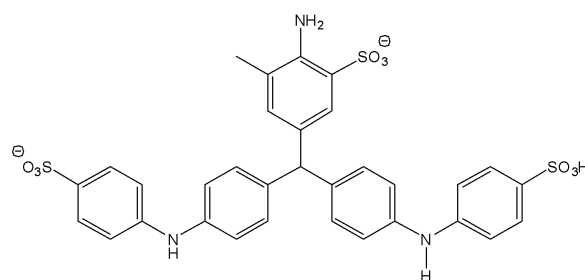
3.1.8. Que peut-on en conclure quant à l'espèce soufrée étudiée (HSO_3^-) ? L'illustrer par l'écriture d'une équation bilan (se placer à un pH de 4,5). Comment nomme-t-on cette réaction ? Comment expliquer alors que cette espèce soit tout de même utilisée dans les effaceurs ?

3.2. Étude de la réaction entre le bleu d'aniline et l'ion hydrogénosulfite.

3.2.1. Écrire les demi-équations redox des couples $\text{HSO}_4^- (\text{aq}) / \text{HSO}_3^- (\text{aq})$ et $\text{HB}^{2-} (\text{aq}) / \text{H}_3\text{B}^{2-} (\text{aq})$.



forme HB^{2-}



forme H_3B^{2-}

3.2.2. Écrire le bilan de la réaction qui se produit lors de l'utilisation de l'effaceur.

3.2.3. Comment nomme-t-on la réaction que subit le bleu d'aniline ?

3.2.4. Comment expliquer d'un point de vue structural que la forme $\text{HB}^{2-} (\text{aq})$ est colorée tandis que la forme $\text{H}_3\text{B}^{2-} (\text{aq})$ est incolore ?

3.3. Étude de la cinétique de la réaction entre le bleu d'aniline et l'ion hydrogénosulfite.

Lorsque l'on efface de l'encre bleue à l'aide d'un effaceur, on peut remarquer que la coloration bleue ne disparaît pas instantanément.

Pour étudier la cinétique de décoloration, on prépare deux solutions. Une solution de bleu d'aniline de concentration $[\text{encre}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'hydrogénosulfite de sodium obtenue en dissolvant 523 mg de $\text{NaHSO}_3(\text{s})$ dans 200 mL d'eau distillée.

On prélève 10 mL de la solution d'encre à laquelle on ajoute rapidement 1 mL de la solution d'hydrogénosulfite. On suit ensuite l'évolution de l'absorbance A à 600 nm de cette solution en fonction du temps.

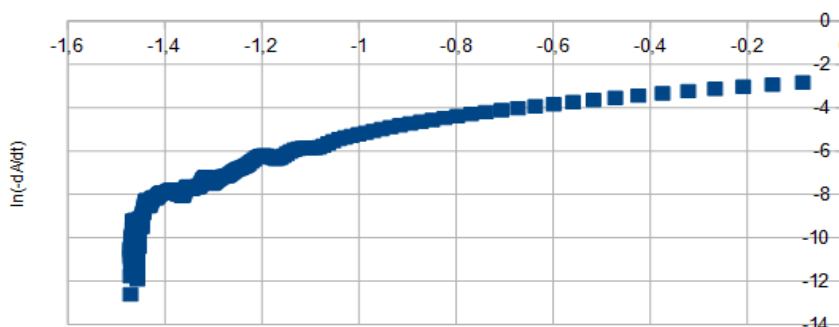
3.3.1. On fait l'hypothèse d'une réaction d'ordre simple, en notant a l'ordre partiel en bleu d'aniline (noté encre), b l'ordre partiel en HSO_3^- et k la constante de vitesse.

Exprimer dans ces conditions la vitesse v de la réaction.

3.3.2. Compte-tenu des concentrations initiales $[\text{encre}]_0$ et $[\text{HSO}_3^-]_0$, comment peut-on réécrire l'expression de la vitesse v ?

3.3.3. Expliquer l'intérêt de tracer $\ln(-\frac{dA}{dt})$ en fonction de $\ln(A)$. Que permet de conclure la courbe obtenue ?

Evolution de $\ln(-dA/dt)$ en fonction de $\ln(A)$

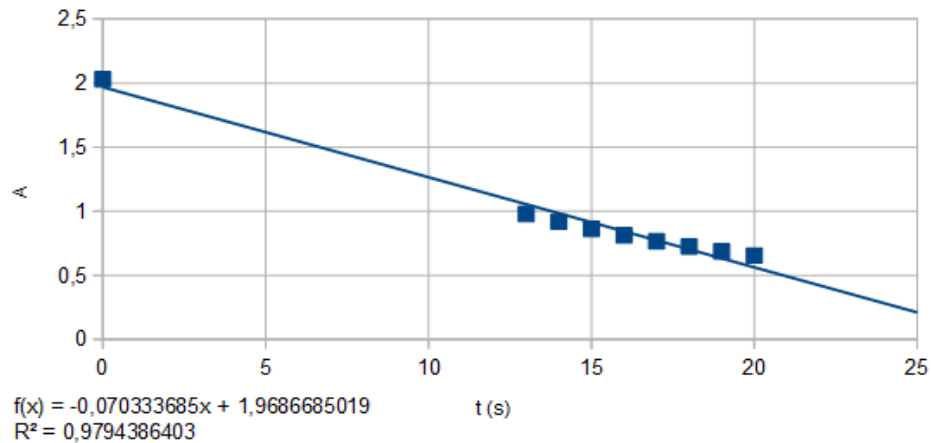


On souhaite vérifier si la réaction possède des ordres partiels initiaux.

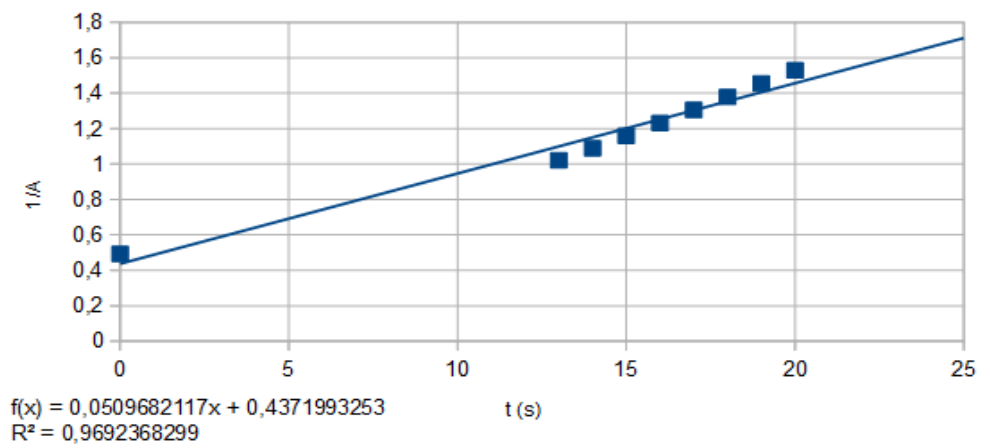
Pour cela, on exploite les tracés de $A = f(t)$, $1/A = f(t)$ et $\ln(A) = f(t)$ sur un temps de

réaction court (20 s). Les courbes ainsi que les régressions linéaires et les coefficients de corrélation sont donnés ci-dessous.

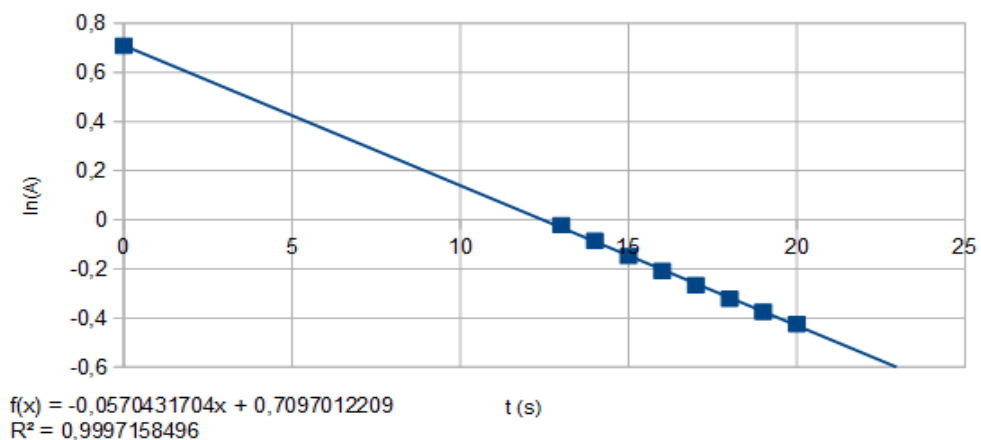
Suivi de A en fonction de t



Suivi de 1/A en fonction de t



Suivi de ln(A) en fonction de t



3.3.4. En expliquant votre démarche, déterminer l'ordre partiel initial en bleu d'aniline. Par ailleurs, on mène une autre série d'expériences où l'on ne fait varier que le volume de la solution d'hydrogénosulfite additionnée à $t = 0$. On constate que pour des volumes de 1, 2 et 3 mL, la pente

du tracé donnant une droite reste inchangée.

3.3.5. En expliquant votre démarche, déterminer l'ordre partiel initial en HSO_3^- .

3.3.6. Calculer la constante de vitesse et préciser son unité.

4. Préparation industrielle de l'hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3

Industriellement, on prépare une solution d'hydrogénosulfite de sodium par barbotage de dioxyde de soufre gazeux ($\text{SO}_{2(\text{g})}$) dans une solution de carbonate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})}; \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$). Un autre gaz (différent de SO_2) est libéré.

4.1. Écrire l'équation bilan de cette réaction.

4.2. Exprimer la constante thermodynamique K° de cette réaction en fonction des constantes thermodynamiques fournies dans les données. Calculer K° et commenter sa valeur.

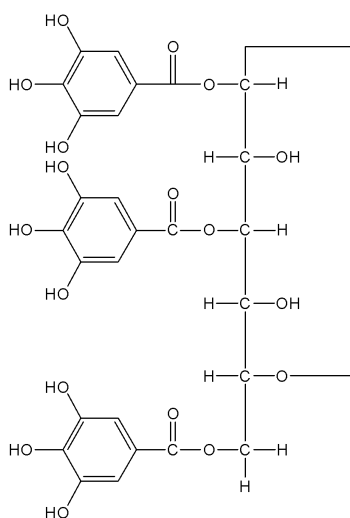
4.3. Comment peut-on récupérer l'hydrogénosulfite de sodium sous forme solide ?

5. Utilisation du côté bleu de l'effaceur

Tout comme l'encre de stylo-bille, le côté bleu de l'effaceur contient une encre qui ne s'efface pas car elle ne réagit pas avec l'ion hydrogénosulfite.

Cette encre est du gallate de fer. C'est historiquement une encre qui a été utilisée du 11^{ème} au 19^{ème} siècle. Elle provient de la réaction entre l'acide gallique (ou acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque) provenant de l'hydrolyse des tanins de la noix de galle et les ions Fe^{3+} qui forment des complexes bleus de gallate de fer (III).

Les noix de galle sont des excroissances se formant sur les feuilles de certains végétaux, par exemple le chêne *Quercus Infectori*, à la suite de la piqûre d'un insecte qui y dépose ses œufs. Elles sont riches en tanin comme la corilagine.



corilagine

5.1. Donner les deux produits formés lors de l'hydrolyse de la corilagine, repérer l'acide gallique. Comment se nomme l'autre molécule ?

5.2. Quelle est la fonction de la corilagine qui est hydrolysée ?

5.3. Que doit-on ajouter pour accélérer la réaction ? Indiquer les deux rôles que joue cette espèce dans le mécanisme de la réaction.

- 5.4. Proposer un mécanisme en introduisant des groupes R et R' pour simplifier la molécule de départ et en se limitant à l'hydrolyse d'une seule fonction.

6. Encre sympathique

Une encre sympathique est une encre que l'on peut effacer puis faire réapparaître.

Que faudrait-il faire à de l'encre bleue de stylo plume effacée par le côté blanc d'un effaceur pour la faire réapparaître ?

Données :

Numéro atomique :

$Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{S}) = 16$

Masse molaire (g.mol^{-1}) :

$M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{C}) = 12,0$; $M(\text{N}) = 14,0$; $M(\text{O}) = 16,0$; $M(\text{Na}) = 23,0$; $M(\text{S}) = 32,1$.

Constantes d'acidité :

$(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})_{(\text{aq})} / \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_{\text{a}1} = 6,3$
$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_{\text{a}2} = 10,3$
$(\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O})_{(\text{aq})} / \text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_{\text{a}3} = 1,8$
$\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})} / \text{SO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	$\text{pK}_{\text{a}4} = 7,2$

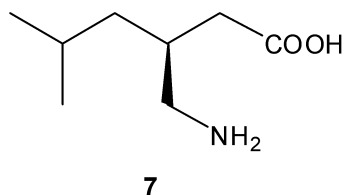
Constantes de solubilisation :

$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})_{(\text{aq})}$	$K_5 = 0,031$
$\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = (\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O})_{(\text{aq})}$	$K_6 = 1,25$

Problème B : Étude de la synthèse de la pregabaline

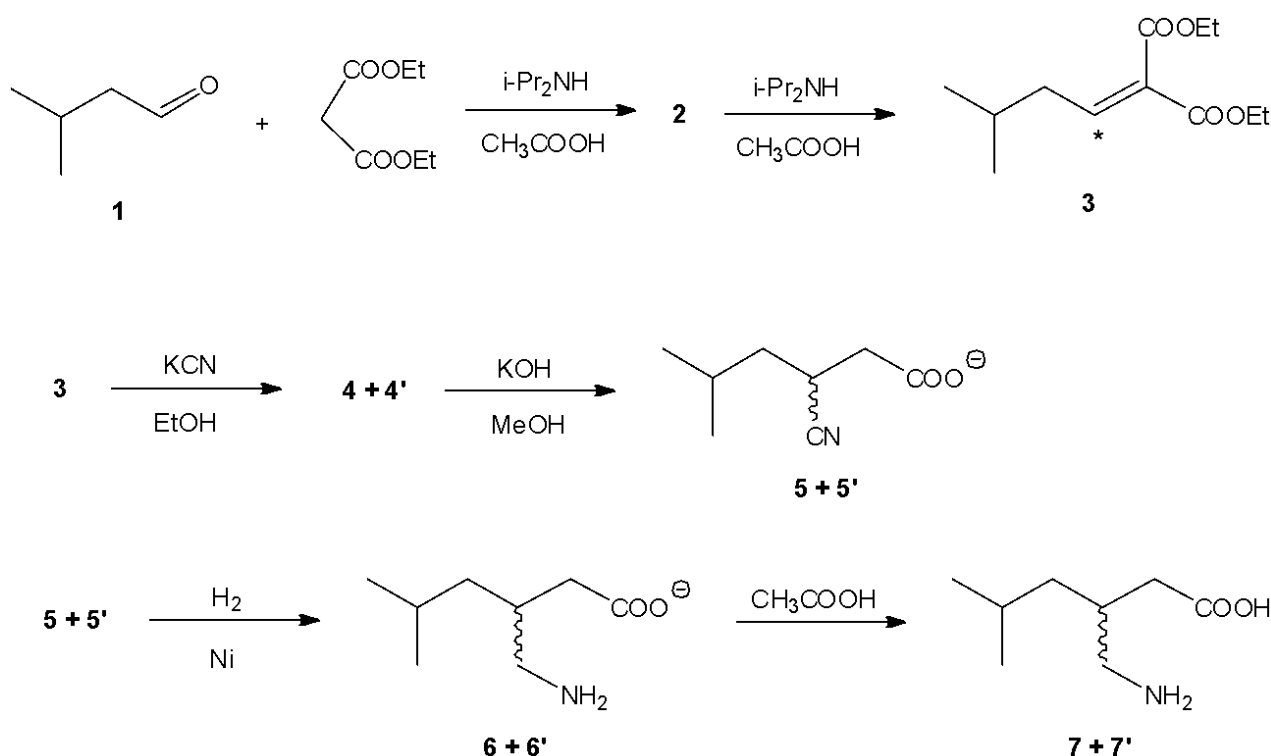
La pregabaline est un médicament utilisé comme antiépileptique.

Seul le stéréoisomère de la pregabaline noté **7** représenté ci-dessous possède les propriétés souhaitées :



7. Combien d'atomes de carbone asymétriques possède la pregabaline **7** ? Donner leur stéréodescripteur en le justifiant. Est-ce une molécule chirale ? Comment peut-on expliquer que seul un stéréoisomère possède des propriétés intéressantes ?

8. Une première synthèse est publiée en 1997 (*Org. Proc. Res. Dev.* **1997**, 1, 26) :



8.1. Quelle est le rôle de l'amine $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ lors de la première étape ? Donner la formule du carbanion formé.

8.2. Donner la formule de l'intermédiaire **2** (non isolé). Proposer un mécanisme pour sa formation.

8.3. Proposer un mécanisme pour l'obtention de **3**.

8.4. Comment nomme-t-on cette suite de réactions ?

8.5. Montrer par l'écriture d'une forme mésomère de **3** que le carbone noté * est électrophile.

8.6. Donner la formule de Lewis de l'ion cyanure CN^- .

8.7. Donner la formule topologique des deux stéréoisomères **4** et **4'** obtenus sachant qu'ils ne possèdent pas de groupe -OH. Quelle relation de stéréochimie relie **4** et **4'** ? En quelle proportion sont obtenus **4** et **4'** ? Justifier.

8.8. Expliquer l'opération réalisée lors du passage du mélange (**4** + **4'**) au mélange (**5** + **5'**).

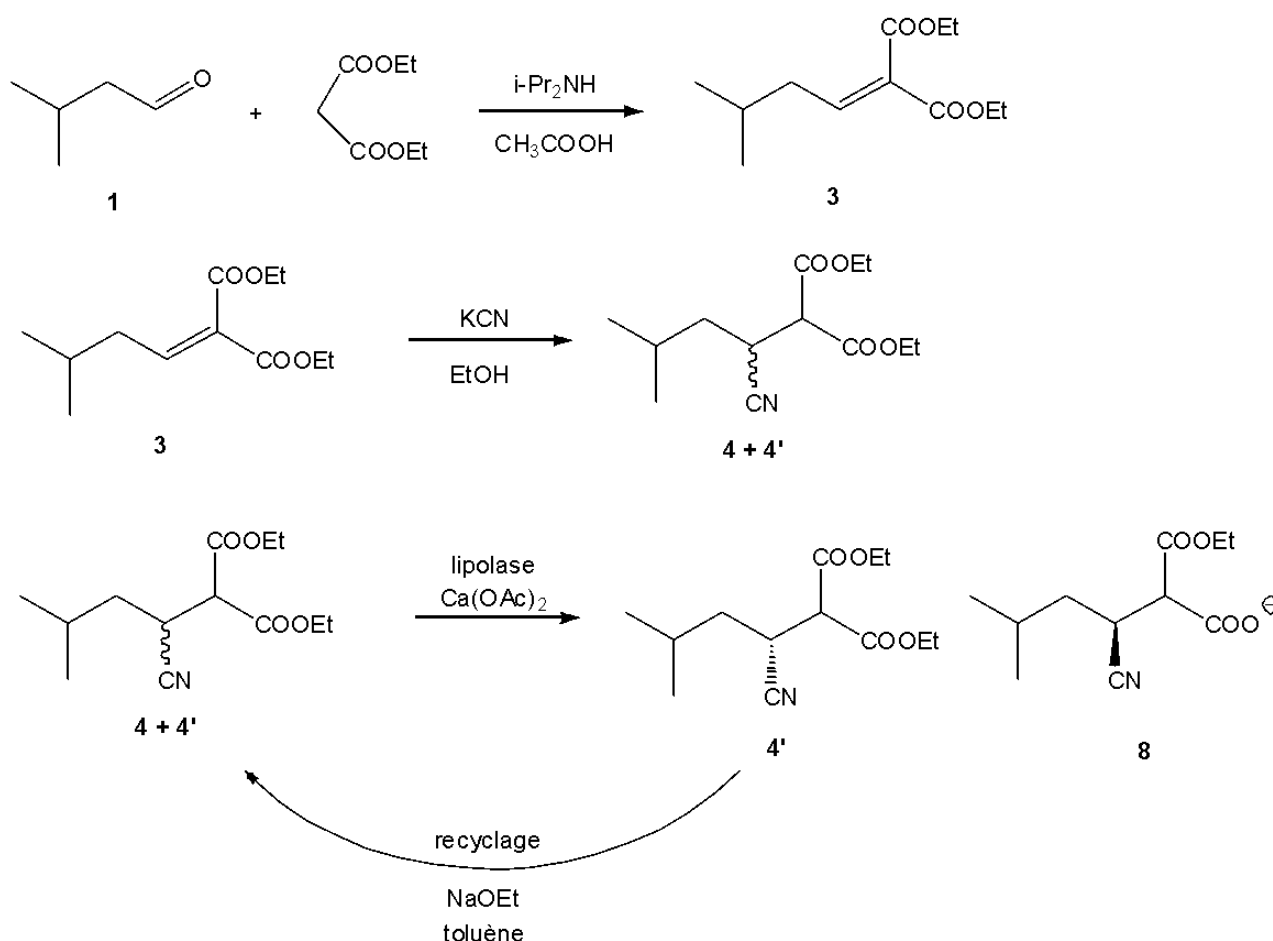
8.9. Une suite de réactions mène au mélange de deux espèces solides **7** et **7'**. Seule l'espèce **7** possède un intérêt pharmacologique.

Citer une méthode classique de séparation de deux solides. Est-ce applicable ici ?

8.10. On réalise un dédoublement pour séparer les deux molécules **7** et **7'**. En présence du (S) acide mandélique (ou acide (2S)-2-hydroxy-2-phényléthanoïque), on forme par réaction acido-basique deux sels (ammonium / carboxylate).

Représenter le (S) acide mandélique, puis les deux sels obtenus. Pourquoi est-il désormais possible de les séparer ? Après séparation, comment reforme-t-on la pregabaline ?

9. Une autre synthèse est proposée en 2008 (*Org. Proc. Res. Dev.* **2008**, 12, 392).



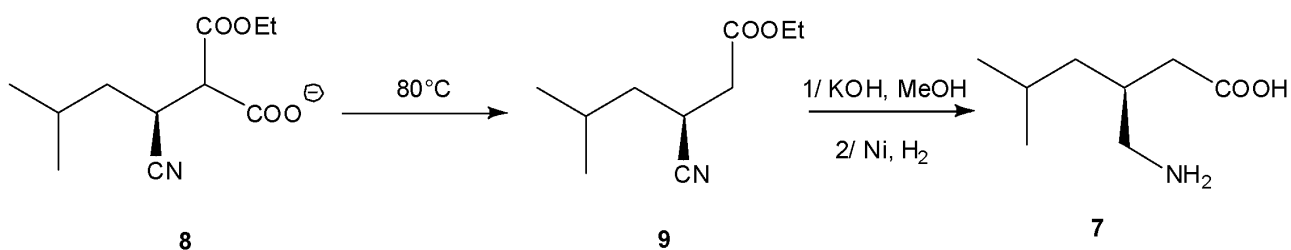
L'étape clé est l'utilisation d'une enzyme lipolase sur le mélange **4** + **4'**.

9.1. Quelle est l'intérêt de l'utilisation de l'enzyme ? Comment qualifie-t-on cette réaction en terme de sélectivité ?

9.2. Comment peut-on extraire **8** du mélange réactionnel ?

9.3. Expliquer à l'aide d'un mécanisme le principe du recyclage de l'espèce n'ayant pas réagi.
Comment nomme-t-on ce type d'étape ?

La synthèse se termine ainsi :



9.4. En quoi la deuxième synthèse est-elle beaucoup plus intéressante ?