

CHIMIE

Durée : 2 heures

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

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, le candidat doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 7 pages numérotées de 1 à 7.

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.

Ce sujet est constitué de trois parties indépendantes et à l'intérieur des parties A et B, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes.

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions sont regroupées à la fin du sujet en page 7.

BOISSONS GAZEUSES AROMATISÉES

De nombreuses boissons commerciales utilisent comme ingrédients principaux de l'eau gazeuse, de la menthe ou du citron. Dans ce sujet, nous nous intéressons à quelques aspects de la chimie de ces trois ingrédients.

Partie A : Étude de l'eau gazeuse. Dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau

L'eau gazeuse est une solution aqueuse contenant différents ions minéraux et du dioxyde de carbone dissous par adjonction ou naturellement présent. Pour simplifier, on considérera que le dioxyde de carbone et ses différentes formes sont les seuls solutés présents dans l'eau gazeuse. Le dioxyde de carbone CO_2 gazeux se dissout dans l'eau selon l'équilibre (1) suivant :



On note K_1° la constante d'équilibre de l'équilibre de dissolution de dioxyde de carbone dans l'eau. À 298 K, $K_1^\circ = 3,39 \times 10^{-2}$.

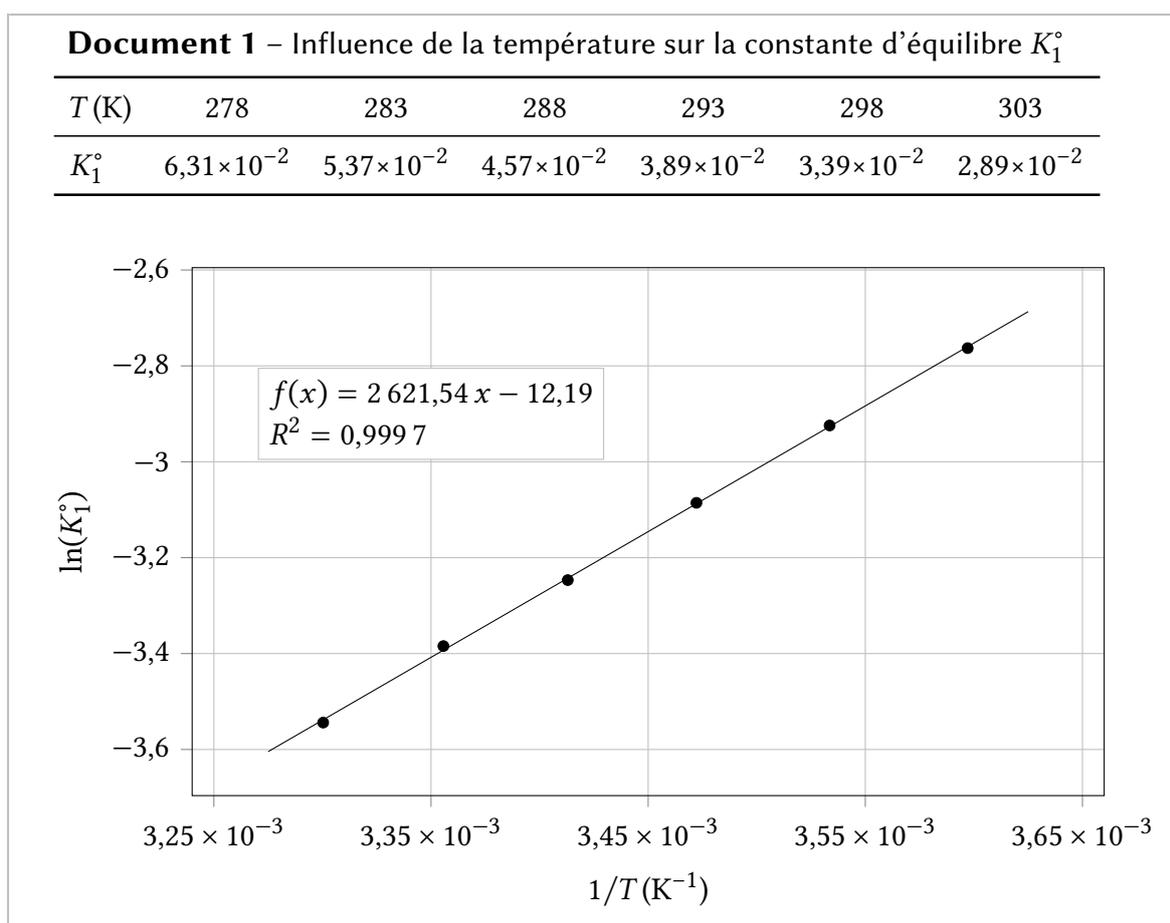
1. Proposer une structure de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. En déduire sa géométrie.
2. Étudier la polarité de la molécule de dioxyde de carbone. Dans le cas où la molécule serait polaire, indiquer l'orientation du moment dipolaire de la molécule.
3. De même, proposer une structure de Lewis pour la molécule d'eau H_2O . En déduire sa géométrie puis son caractère polaire ou apolaire, tout en précisant, si nécessaire, l'orientation du moment dipolaire de la molécule.

4. Discuter la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. On raisonnera sur les différentes interactions faibles susceptibles d'être mises en jeu entre les différentes entités.
5. Donner l'expression littérale du quotient réactionnel correspondant à l'équilibre (1).
6. Sachant que la pression partielle en dioxyde de carbone dans l'atmosphère terrestre vaut 400 ppm soit 400×10^{-6} bar, exprimer la concentration en dioxyde de carbone dissous à l'équilibre à 298 K puis calculer sa valeur numérique.

On s'intéresse aux principaux facteurs susceptibles de faire varier la concentration en dioxyde de carbone dissous dans l'eau gazeuse.

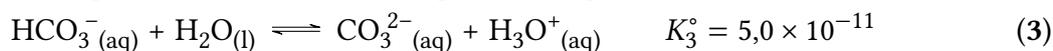
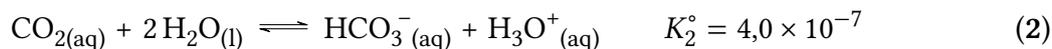
7. Prévoir qualitativement l'influence de la pression sur l'équilibre (1) à température fixée. En déduire l'effet d'une augmentation de la pression partielle en dioxyde de carbone gazeux sur la concentration en dioxyde de carbone dissous.

On s'intéresse maintenant à l'influence de la température sur l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone gazeux (1). On donne, dans le **document 1** ci-dessous, la valeur de la constante d'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone, notée K_1° , pour différentes températures ainsi que la représentation graphique de $\ln(K_1^\circ)$ en fonction de l'inverse de la température T .



8. À partir du **document 1**, prévoir qualitativement l'influence d'une augmentation de la température sur l'équilibre (1) à pression fixée. En déduire l'effet d'une augmentation de la température sur la concentration en dioxyde de carbone dissous.
9. Préciser le caractère exo-, endo- ou athermique de la dissolution du dioxyde de carbone gazeux.

Par ailleurs, le dioxyde de carbone se comporte comme un diacide en solution aqueuse, parfois dénommé « acide carbonique », et auquel sont associés les équilibres acido-basiques (2) et (3) d'équations suivantes :



10. Établir le diagramme de prédominance associé aux espèces acido-basiques du dioxyde de carbone dissous en solution aqueuse : $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$.
11. Prévoir qualitativement l'influence d'une augmentation du pH sur l'équilibre (1). En déduire l'effet d'une augmentation du pH de la solution sur la solubilité du dioxyde de carbone dissous, sous toutes ses formes.

On lit sur l'étiquette d'une bouteille d'eau gazeuse du commerce l'analyse physico-chimique suivante : pH = 6,0 ; hydrogénocarbonate HCO_3^- : 1 250 mg·L⁻¹.

Donnée : masse molaire de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- : $M_{\text{HCO}_3^-} = 61,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

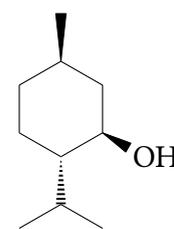
12. Préciser, en justifiant brièvement, lesquelles des formes acido-basiques de l'acide carbonique sont en concentration non négligeable dans l'eau gazeuse étudiée.
13. Calculer la concentration en quantité de matière (ou concentration molaire) en ions hydrogénocarbonate puis celles en dioxyde de carbone dissous et en ions carbonate dans l'eau gazeuse étudiée. Examiner la cohérence des résultats avec la réponse à la question 12.
14. On ouvre une bouteille d'eau gazeuse. Déterminer si l'équilibre (1) est établi. Si non, préciser dans quel sens évolue le système, en justifiant la réponse. Comparer avec ce qui est observé dans la vie quotidienne.

Partie B : La menthe. Utilisation du menthol en synthèse organique

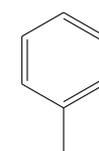
Les menthes appartiennent au genre *Mentha* de la famille des Lamiacées. On en connaît environ vingt espèces. Ces différentes espèces sont toutes très odoriférantes en raison de l'huile essentielle qu'elles contiennent, riche en (-)-menthol (40 %) dont la formule topologique est donnée ci-contre.

Le (-)-menthol confère sa sensation de fraîcheur à la menthe et présente également de nombreuses propriétés intéressantes faisant de la menthe une des plantes médicinales les plus célèbres et utilisées depuis l'Antiquité : propriétés antiseptiques, désinfectantes, anesthésiques, antipruritiques, etc.

Le (-)-menthol, noté par la suite **M**, est également utilisé en synthèse organique comme auxiliaire de chiralité. On se propose dans cette partie d'étudier la synthèse du composé (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle **F**, un intermédiaire d'intérêt pour la synthèse d'inhibiteurs de l'enzyme de conversion, une famille de médicaments utilisés, entre autres, dans le traitement de l'hypertension artérielle. La synthèse du composé **F** est présentée ci-après, dans le **document 2**.

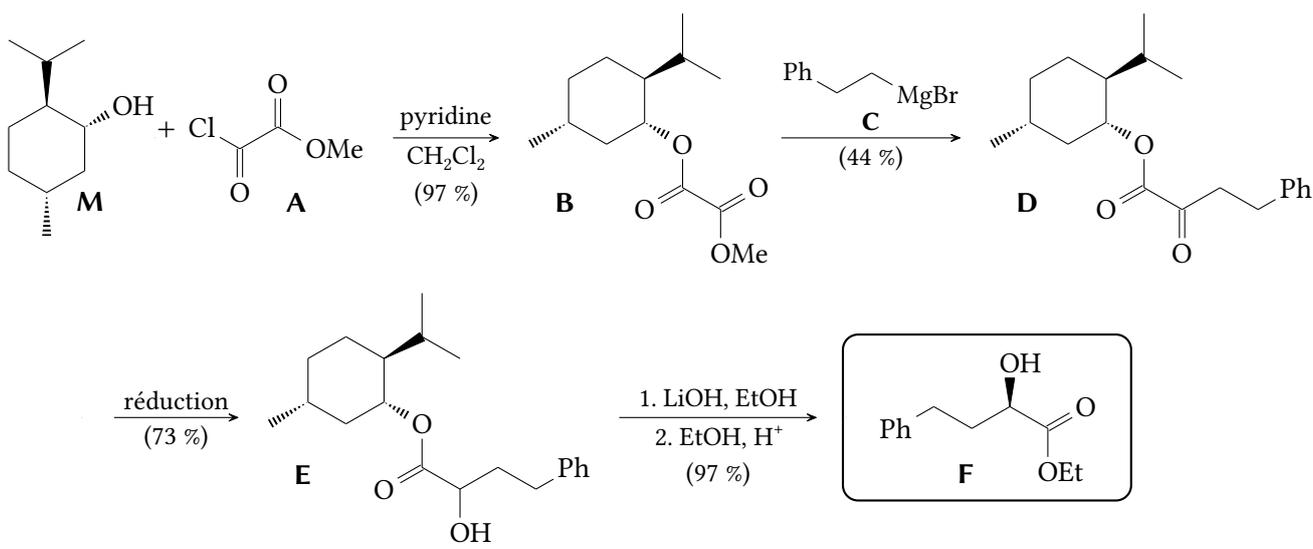


(-)-menthol



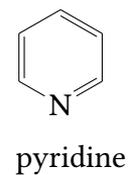
phényl (Ph)

Document 2 – Synthèse du (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle (d'après *Tetrahedron Let.*, 1988, 29, 423)



15. Déterminer les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogènes du menthol **M** en justifiant la réponse.

Dans une première étape, le menthol **M** traité par le chloroglyoxylate de méthyle **A** en présence de pyridine dans le dichlorométhane conduit au diester **B**. On précise que la pyridine est une base faible (de $\text{p}K_{\text{a}} = 5,3$) dont la structure est donnée ci-contre.



16. Identifier les fonctions chimiques présentes dans le chloroglyoxylate de méthyle **A** et indiquer la plus réactive. Proposer un mécanisme pour la transformation $\text{M} + \text{A} \rightarrow \text{B}$ en mettant en évidence le rôle de la pyridine.

Le diester **B** réagit alors avec un équivalent de l'organomagnésien **C** pour conduire à l' α -cétoester **D**.

17. Écrire l'équation de réaction associée à la préparation de l'organomagnésien **C**. Proposer un solvant pour réaliser la préparation de l'organomagnésien **C** ; justifier ce choix.
 18. Rappeler le nom de la fonction chimique couramment obtenue lors de l'addition d'un organomagnésien sur un ester. Donner le mécanisme attendu usuellement en précisant le type de réaction de chaque étape. On pourra simplifier judicieusement la structure du diester **B** pour l'écriture du mécanisme.

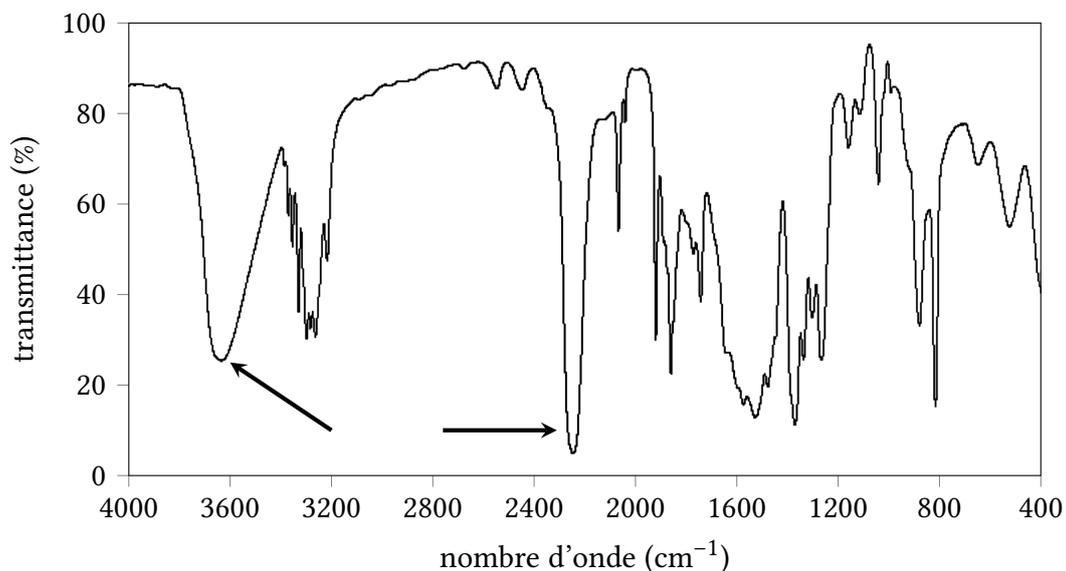
La fonction cétone de **D** est alors réduite par un borohydrure complexe (que l'on écrit schématiquement sous la forme : I^{\ominus}) et, grâce à l'environnement chiral apporté par le groupe menthyle (rôle d'inducteur asymétrique), le stéréoisomère **E** est obtenu très majoritairement.

19. Représenter l'autre stéréoisomère **E'** formé lors de cette réaction puis comparer les propriétés des stéréoisomères **E** et **E'** (solubilité, températures de changement d'état). On précisera également si leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont identiques (en valeur absolue et en tenant compte du signe) ; justifier brièvement.

Enfin l'hydroxyester **E** est mis à réagir en présence d'hydroxyde de lithium (Li^+ , HO^-) dans l'éthanol puis traité dans l'éthanol en présence de traces d'acide fort pour conduire au (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle.

20. Donner la structure du produit intermédiaire obtenu après traitement de **E** par l'hydroxyde de lithium. Écrire le mécanisme de sa formation et nommer cette transformation chimique. On donne dans les **documents 3 et 4** ci-après les données spectroscopiques en spectroscopie infrarouge et RMN ^1H pour le (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle **F**.

Document 3 – Spectre infrarouge du (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle **F** (film liquide) (d'après National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japon)



Document 4 – Signaux RMN- ^1H du (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle **F** (spectre réalisé à 300 MHz dans CDCl_3)

signal	δ	multiplicité	intégration
a	7,20 à 7,28	massif	5 H
b	4,21	<i>q</i>	2 H
c	4,17	<i>dd</i>	1 H
d	2,9	<i>s</i> large	1 H
e	2,79	<i>dd</i>	2 H
f	2,11	<i>dt</i>	1 H
g	1,95	<i>dt</i>	1 H
h	1,28	<i>t</i>	3 H

Notations utilisées

s : singulet ;

d : doublet ; *dd* : doublet dédoublé ; *dt* : doublet détriplé ;

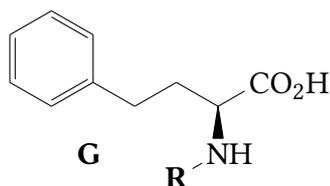
t : triplet ;

q : quadruplet

21. Attribuer les deux bandes fléchées sur le spectre infrarouge du composé **F** (**document 3**).

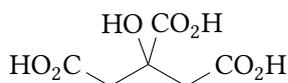
Du fait de la présence du carbone asymétrique, les deux protons portés par le carbone voisin au carbone asymétrique de **F** n'ont pas le même environnement. Ils ne sont donc pas magnétiquement équivalents ce qui conduit à l'observation de deux signaux distincts associés à chacun des protons, chacun étant également susceptible de coupler avec les autres protons voisins.

22. Attribuer les différents signaux du **document 4**, repérés de **a** à **h**, aux protons ou groupes de protons du (*R*)-2-hydroxy-4-phénylbutyrate d'éthyle **F**. Aucune justification n'est attendue. Il subsistera une ambiguïté pour les signaux **f** et **g**.
23. Proposer une voie de synthèse permettant de synthétiser à partir de l'hydroxyester **F** et d'une amine primaire **R-NH₂** (**R** désignant une chaîne carbonée quelconque) l'acide aminé **G** ci-dessous :



Partie C : Le citron vert. Citrate et traitement des calculs rénaux

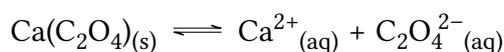
La lime appelée communément « citron vert » est le fruit de *Citrus aurantiifolia* ou limettier et appartient à la famille des agrumes. La forte acidité du jus de la lime (le pH de la lime est compris entre 2,1 et 2,4), est liée essentiellement à la présence d'acide citrique.



acide citrique

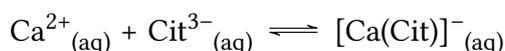
L'acide citrique et ses sels, les citrates, ont de nombreuses applications dans des domaines variés. Outre leur utilisation dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'exhausteur de goût, régulateur d'acidité ou encore agent levurant, ils jouent également un rôle important sur la biodisponibilité des ions calcium Ca^{2+} avec lesquels les ions citrate forment des complexes très stables. Les citrates sont donc utilisés en médecine, entre autres, comme agent anticoagulant ou encore pour la prévention de calculs biliaires.

On s'intéresse dans cette partie à cette dernière utilisation des sels de l'acide citrique. L'oxalate de calcium $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ est un solide très peu soluble dans l'eau qui peut se former dans l'urine et produire des cristaux appelés calculs rénaux (on parle de lithiase urinaire). La réaction associée à cette transformation chimique est modélisée par l'équation :



À la température T du corps, $T = 37^\circ\text{C}$, le produit de solubilité K_S de l'oxalate de calcium vaut $2,0 \times 10^{-9}$.

Lorsque les cristaux atteignent une taille suffisamment importante (de l'ordre de quelques millimètres), ils entraînent l'obstruction d'un uretère et la distension des cavités rénales par l'urine ce qui peut provoquer de violentes douleurs. Un traitement médical des calculs rénaux consiste alors à administrer du citrate (Cit^{3-}) sous la forme de son sel de sodium (Na_3Cit). L'ion citrate forme un complexe soluble avec l'ion calcium, transformation chimique modélisée par l'équation :



dont la constante d'équilibre β vaut $5,0 \times 10^4$ à 37°C .

Enfin, le sang et l'urine sont assimilés à des solutions tampons de $\text{pH} = 7,4$.

Document 5 – pK_a associés à l'acide oxalique et à l'acide citrique à 37 °C

acide	acide oxalique $H_2C_2O_4$		acide citrique H_3Cit		
pK_a	$pK_{a1} = 1,2$	$pK_{a2} = 4,3$	$pK_{a1} = 3,1$	$pK_{a2} = 4,8$	$pK_{a3} = 6,4$

24. Question ouverte. Déterminer la concentration en citrate de sodium qu'il est nécessaire d'atteindre dans l'urine à 37 °C pour obtenir une concentration en ions oxalate égale à $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On se place à la limite de disparition de l'oxalate de calcium.

Détailler les **différentes étapes** du raisonnement et expliciter les éventuelles **hypothèses ou simplifications** faites en les justifiant.

Toute initiative cohérente sera valorisée.

Données numériques

Numéros atomiques : $Z(H) = 1$; $Z(N) = 7$; $Z(O) = 8$; $Z(Ca) = 20$

Conversion de la température exprimée en °C en K : $T(K) = 273 + \theta(^{\circ}C)$

Table de déplacements chimiques en RMN 1H

Protons	δ (ppm)	Protons	δ (ppm)
$(SiCH_3)_4$ (référence)	0	$-CH-C(O)-$	2,2 – 2,7
$-C-CH_3$	0,8 – 1	$-CH-O-$	3,5 – 4,5
$-O-H$ (alcool)	1 – 6 (large)	$-CH=CH-$	4,5 – 8,0
$-CH-C=C-$	1,6 – 2,4	$-C_{aromatique}-H$	6,3 – 8,2
$-CH-C_{aromatique}$	2,0 – 3,0	$-CHO$ (aldéhyde)	9,5 – 9,9

Table de nombres d'onde de vibration en infrarouge

Groupe fonctionnel	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Intensité
O–H alcool ou phénol	3200 – 3600	Forte et large
O–H acide carboxylique	2500 – 3300	Forte et large
$C_{trig}-H$	3000 – 3100	Moyenne
$C_{tétra}-H$	2800 – 3000	Forte
C=O acide carboxylique non conjugué	1710 – 1790	Forte
C=O ester non conjugué	1735 – 1750	Forte
C=O aldéhyde non conjugué	1720 – 1740	Forte
C=O cétone non conjuguée	1700 – 1725	Forte
C=C alcène non conjugué	1640 – 1690	Faible
C=C aromatique	1450 – 1600	Variable
C–O	1050 – 1450	Forte
C–C	1000 – 1250	Forte

FIN DU SUJET