

CHIMIE

Durée : 2 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé

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 surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 5 pages numérotées de 1 à 5.

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 2 parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes.

Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

Quelques éléments de chimie du vin

Avec plus de 500 000 emplois directs et indirects et près de 10 milliards d'euros de chiffre d'affaire, la filière viticole est un secteur économique qui pèse lourd dans l'économie française. C'est pourquoi le vin est un support d'étude privilégié pour les chimistes de notre pays.

Partie A : Du soufre dans le vin ...

On trouve déjà dans des textes du moyen âge, la trace de l'utilisation par les viticulteurs de composés soufrés pour faciliter la production de vin. Le dioxyde de soufre (E220) et ses dérivés (les sulfites) ont pour propriétés d'enrayer la prolifération de certaines levures et bactéries nuisibles à la vinification et de protéger le vin de l'oxydation.

■ Structures des espèces soufrées

Le soufre est situé dans le tableau périodique à la 3^{ème} ligne et la 16^{ème} colonne.
1. Établir sa configuration électronique dans son état fondamental et son numéro atomique. Identifier l'atome situé au-dessus de lui dans la classification périodique.

En solution le dioxyde de soufre peut se retrouver sous la forme de H_2SO_3 (aussi noté $\text{SO}_2(\text{aq})$ et appelé acide sulfureux), de HSO_3^- (ion hydrogénosulfite) ou de SO_3^{2-} (ion sulfite).

2. Proposer un schéma de Lewis de l'ion sulfite SO_3^{2-} (l'atome central est l'atome de soufre).

L'acide sulfureux H_2SO_3 est un diacide.

3. Écrire les réactions correspondant respectivement à la première acidité (de constante K_1) et à la deuxième acidité (de constante K_2).

4. Proposer alors un schéma de Lewis pour H_2SO_3 et HSO_3^- .

■ Propriétés acido-basiques

On réalise le dosage d'une solution du diacide H_2SO_3 par de la soude (voir figure 1 page 5)

On donne $\text{p}K_1 = -\log(K_1) = 1,8$.

5. Dédurre de la figure 1 la valeur du $\text{p}K_2$ ($\text{p}K_2 = -\log(K_2)$), en détaillant la méthode mise en œuvre.

En général, lors d'un dosage d'un acide faible par une base forte, on observe une inflexion de la courbe de titrage en début de dosage, ce qui n'est pas le cas ici.

6. Proposer une interprétation de l'allure de la courbe observée ici. On pourra s'appuyer sur l'examen des courbes de répartition (figure 1).

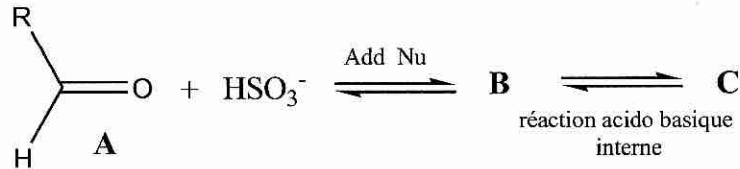
■ SO₂ libre et SO₂ lié

Dans un vin blanc, le pH se situe entre 3 et 4.

7. Donner, en justifiant brièvement, l'espèce soufrée à considérer dans ce domaine de pH. Dans le vocabulaire spécialisé de la chimie du vin, on appelle improprement cette espèce « le SO₂ libre ».

Des aldéhydes figurent notamment parmi les nombreuses molécules que l'on trouve dans le vin. Ces derniers peuvent réagir avec l'ion hydrogénosulfite, qui agit comme un nucléophile par son atome de soufre, selon une réaction d'addition nucléophile (en abrégé A_n ou Add Nu). Cette réaction, appelée combinaison bisulfitique, fixe une partie des ions soufrés. On parle alors de « SO₂ lié ».

8. Reproduire et compléter le schéma réactionnel ci-dessous en donnant les structures des anions B et C et les mouvements de doublets associés.



■ Dosage du SO₂ total

Le document 1 ci-dessous décrit la procédure de dosage standard servant à déterminer la quantité totale de « SO₂ » dissous dans un échantillon de vin blanc. Le document 2 qui suit regroupe quelques données.

Document 1 : Protocole de détermination du SO₂ total dans un vin blanc

■ Préparation de l'échantillon

1) Prélever un échantillon de 25,0 mL de vin et l'introduire dans un erlenmeyer de 150 mL.

2) Ajouter à l'éprouvette graduée, 1 mL d'une solution aqueuse de soude (Na⁺_(aq) + HO⁻_(aq)) à 1 mol.L⁻¹. Laisser réagir sous agitation pendant 15 minutes.

■ Réalisation du dosage

3) Après 15 minutes, ajouter 1 mL d'une solution aqueuse d'empois d'amidon puis ajouter 10 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 6 mol.L⁻¹. Agiter.

4) Doser par une solution aqueuse de diiode de concentration C₀ = 2,50 × 10⁻³ mol.L⁻¹ jusqu'à apparition d'une coloration bleu-violacé persistante (30 s).

Document 2 : Quelques informations physico-chimiques à 25°C

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_2(\text{aq})) = 0,17 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-(\text{aq})) = 0,62 \text{ V} \quad \ln 10 \times RT/F = 0,059 \text{ V}$$

$$M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'empois d'amidon donne une coloration bleu-violacé avec un léger excès de diiode.

9. Justifier que dans la molécule SO₂ le soufre est à l'état d'oxydation + IV. En déduire l'état d'oxydation du soufre dans les ions SO₃²⁻ et HSO₃⁻. Donner l'état d'oxydation du soufre dans l'ion SO₄²⁻.

Dans la phase de préparation de l'échantillon (document 1), le traitement à la soude permet de libérer le SO₂ lié.

10. Proposer un schéma réactionnel correspondant à la réaction de l'ion HO^- sur l'anion C. Le protocole demande d'attendre 15 minutes, proposer une interprétation de cette précaution expérimentale.

Responsable d'un laboratoire de contrôle agro-alimentaire, vous réalisez à la demande d'un client, un viticulteur produisant un vin blanc sec (c'est-à-dire peu sucré), l'analyse réglementaire du SO_2 total pour sa dernière cuvée (protocole du document 1). Le volume équivalent est égal à 8,4 mL (moyenne sur deux titrages précis du vin).

11. Pouvez-vous donner à votre client l'assurance que sa production est commercialisable par rapport à ce paramètre (SO_2 total) ? On justifiera la réponse, en détaillant les étapes du raisonnement et en s'appuyant sur le document 3 ci-après.

Document 3 : Extrait du Règlement européen (CE) n°1308/2013

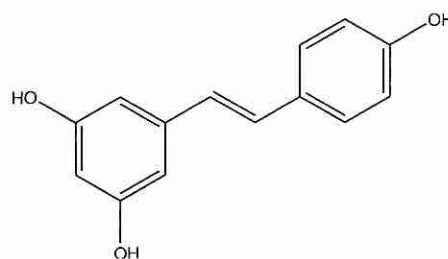
Teneur maximale autorisée en SO_2 total dans le vin :

- Vins peu sucrés (sucre < 5 g/L) : 150 mg/L (rouges) et 210 mg/L (blancs et rosés)
- Vins riches en sucre (sucre > 5 g/L) : 200 mg/L (rouges) et 250 mg/L (blancs et rosés)
- Vins de liqueur : 150 mg/L
- Vins mousseux : 235 mg/L

12. Ce protocole n'est pas celui utilisé pour les vins rouges. Proposer une explication.

Partie B : Étude de la synthèse du resvératrol

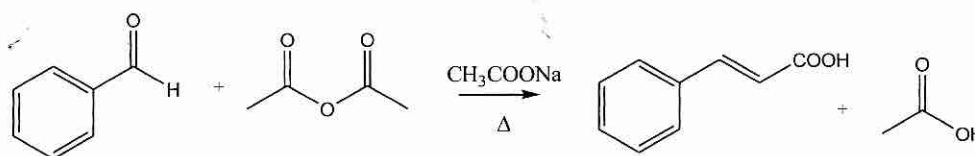
Le **resvératrol** (représenté ci-contre) est une molécule présente en quantité notable dans le raisin et dans ses produits dérivés comme le vin. Cette molécule ayant des propriétés pharmacologiques intéressantes, de nombreux travaux ont été consacrés à sa synthèse.



Une des synthèses utilise une réaction de Perkin pour la création de la double liaison C=C centrale.

I. Réaction de Perkin

La réaction de Perkin est une réaction mettant en jeu un aldéhyde aromatique et un anhydride d'acide en présence d'une base, à haute température. Elle est utilisée pour la synthèse d'acides α,β -insaturés. On s'intéresse par la suite à la préparation de l'acide trans-cinnamique selon cette approche :



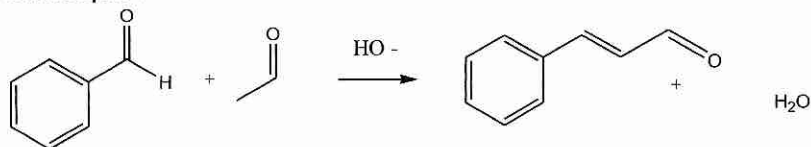
Afin de rendre compte du mécanisme de cette réaction de Perkin, il est nécessaire de faire appel successivement à plusieurs réactions du domaine de la chimie organique. Ce mécanisme est exploré dans la suite. *Toute démarche cohérente sera favorablement accueillie.*

13. Mécanisme

Le cœur de la réaction de Perkin est une réaction d'aldolisation-crotonisation que nous allons étudier dans un premier temps.

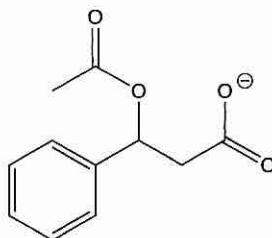
13.1 Interpréter l'acidité relative des atomes d'hydrogène en α du groupe carbonyle de l'éthanal.

13.2 Écrire le mécanisme de l'aldolisation-crotonisation sur l'exemple de la réaction du benzaldéhyde sur l'éthanal en milieu basique :



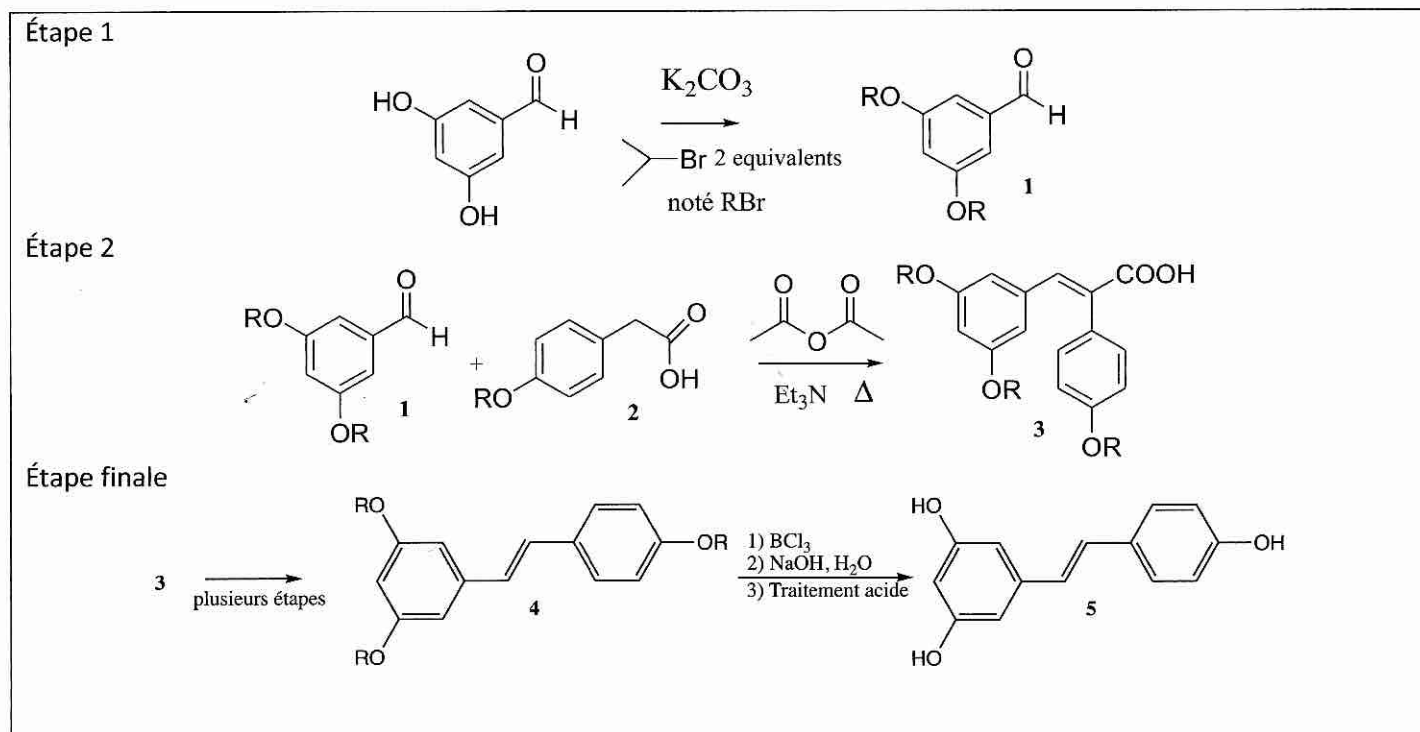
13.3 Dans le cas de la réaction de Perkin étudiée, identifier dans le processus de création de la double liaison carbone/carbone, le partenaire nucléophile et le partenaire électrophile.

13.4 Proposer un mécanisme pour cette réaction qui combine réactivité de type aldolisation-crotonisation et les mécanismes d'addition/élimination sur les anhydrides d'acides. On indique que l'intermédiaire représenté ci-dessous se forme au cours de la réaction.



II. Synthèse du resvératrol

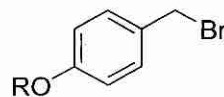
En 2003, des chercheurs de l'université de Strasbourg ont publié une synthèse du resvératrol résumée dans le document ci-dessous et dont quelques étapes vont être étudiées (G. Solladié *et al* Tetrahedron 59 (2003) 3315–3321).



L'étape 1 consiste en une protection des groupements hydroxyles sous forme d'éthers isopropyliques.

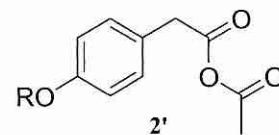
14. Écrire le mécanisme de cette réaction.

15. Proposer une synthèse de la molécule **2** à partir de la molécule ci-contre (R correspond au groupe isopropyle, $iPr = (CH_3)_2CH-$).



L'étape 2 est décrite par les auteurs comment étant une réaction « de type Perkin ».

16. Justifier cette affirmation en montrant comment se forme in situ l'intermédiaire **2'** ci-contre.



L'étape finale est une réaction de déprotection des groupements hydroxyles.

La procédure traditionnelle consiste à traiter le « phénol protégé » par HI. Un exemple est présenté ci-après (équation notée Exemple 1).



17. Proposer un mécanisme correspondant à la réaction présentée dans l'exemple précédent (Exemple 1).

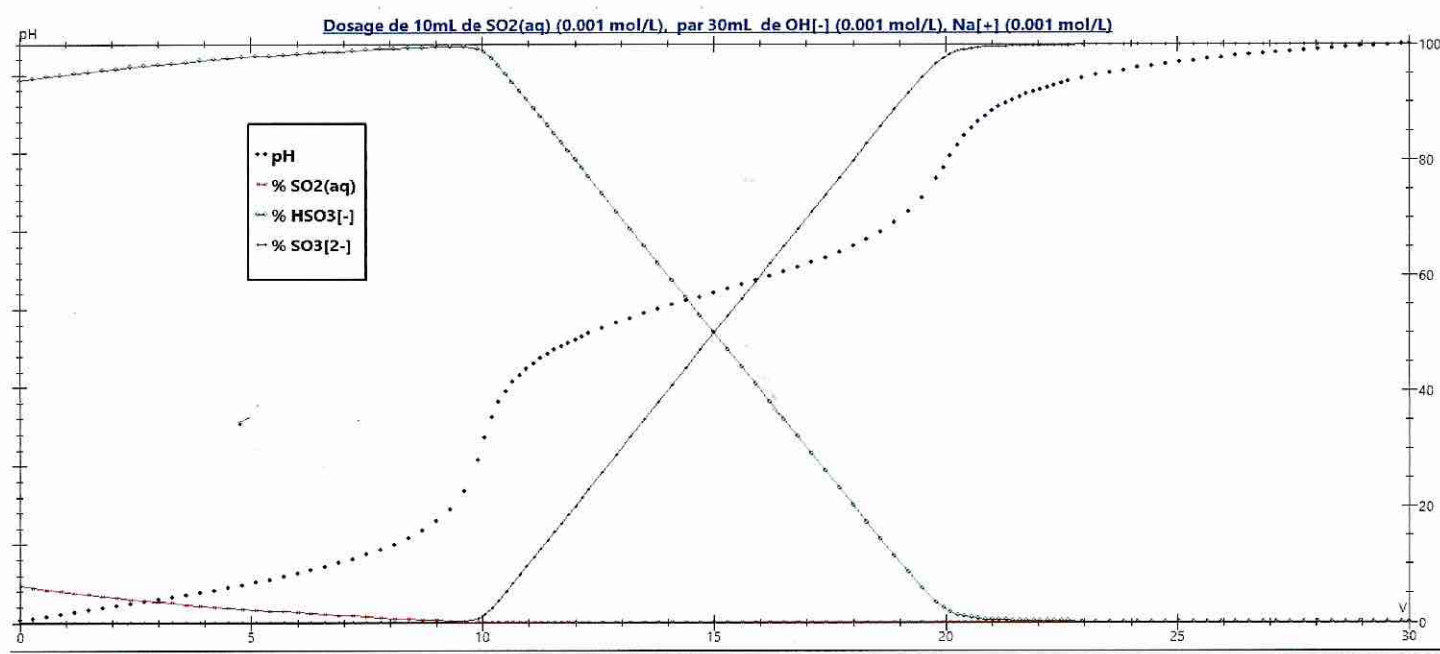
18. Proposer une explication au fait que cette procédure ne soit pas utilisable dans le cas de la déprotection des hydroxyles de la molécule **4**.

19. Donner la structure de Lewis de BCl_3 (numéros atomiques : Bore $Z = 5$; Chlore $Z = 17$).

20. En déduire la réactivité de BCl_3 . Expliquer alors le principe de la déprotection utilisée dans l'étape finale de la synthèse du resvératrol.

Figure 1

Dosage de 10,0 mL d'une solution aqueuse du diacide H_2SO_3 (ou $\text{SO}_2(\text{aq})$) à $0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par une solution aqueuse de soude ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) à $0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Courbe de répartitions :

$$\%(SO_2(\text{aq})) = \frac{[SO_2(\text{aq})]}{[SO_2(\text{aq})] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]} \times 100$$

$$\%(HSO_3^-) = \frac{[HSO_3^-]}{[SO_2(\text{aq})] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]} \times 100$$

$$\%(SO_3^{2-}) = \frac{[SO_3^{2-}]}{[SO_2(\text{aq})] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]} \times 100$$

FIN DU SUJET