

**DS de Chimie n°7 - OPTION PC**

Samedi 30 mars 2024

Durée : 2h

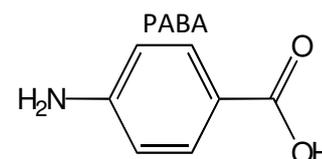
Calculatrices autorisées

Les réponses doivent être encadrées ou soulignées. La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.

Les problèmes sont indépendants.

Document : tableau donnant les masses molaires atomiques des éléments

H 1,0																	He 4,0
Li 6,9	Be 9,0											B 10,8	C 12,0	N 14,0	O 16,0	F 19,0	Ne 20,2
Na 23,0	Mg 24,3											Al 27,0	Si 28,1	P 31,0	S 32,1	Cl 35,5	Ar 39,9
K 39,1	Ca 40,1	Sc 45,0	Ti 47,9	V 50,9	Cr 52,0	Mn 54,9	Fe 55,8	Co 58,9	Ni 58,7	Cu 63,5	Zn 65,4	Ga 69,7	Ge 72,6	As 74,9	Se 79,0	Br 79,9	Kr 83,8

**PROBLEME 1 : le PABA**

Les produits solaires contiennent des filtres UV ou des écrans protecteurs dont l'étude fait l'objet de ce problème.

Les filtres organiques sont des substances dont l'action photoprotectrice est due à leur capacité à absorber une partie du rayonnement UV. L'une des grandes familles de filtres organiques sont les dérivés de l'acide 4-aminobenzoïque (ou acide paraaminobenzoïque), nommé PABA dans la nomenclature internationale des constituants cosmétiques.

L'acide 4-aminobenzoïque PABA contient un groupe aux propriétés acides et un groupe aux propriétés basiques.

- Donner la formule de l'entité obtenue par la réaction acido-basique intramoléculaire entre les deux groupes à propriétés acido-basiques lors de la mise en solution.

Par souci de simplicité d'écriture, on adoptera les notations suivantes pour les différentes formes acido-basiques du PABA :

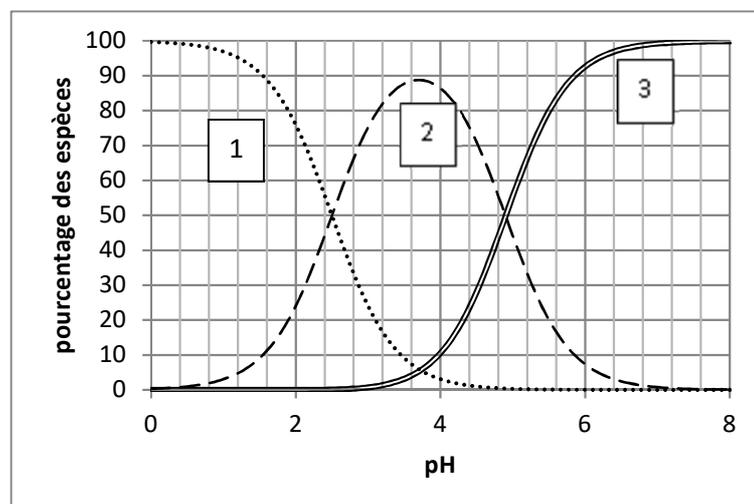
$\text{AH}_2^+$  pour la forme la plus acide

$\text{AH}^\pm$  pour la forme zwitterionique

$\text{A}^-$  pour la forme la plus basique

Le document ci-contre donne le diagramme de distribution du PABA en fonction du pH.

- Identifier l'espèce correspondant à chacune des courbes 1, 2 et 3. Justifier.
- Déduire du diagramme de distribution les valeurs de  $\text{pK}_{a1} = \text{pK}_a(\text{AH}_2^+/\text{AH}^\pm)$  et  $\text{pK}_{a2} = \text{pK}_a(\text{AH}^\pm/\text{A}^-)$ . Expliquer la démarche adoptée.



- Calculer le pH d'une solution de  $\text{AH}^\pm$  de concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (on démontrera la formule utilisée).

**PROBLEME 2 : Séquestration du dioxyde de carbone**

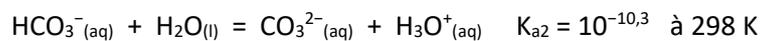
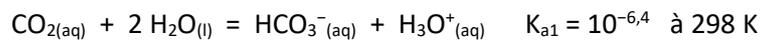
Le gaz carbonique  $\text{CO}_2$  rejeté par les activités humaines est la principale cause de l'effet de serre, donc de l'augmentation de la température moyenne du globe. Il a été proposé, pour empêcher ce gaz de se répandre dans l'atmosphère, de le faire réagir avec un minéral riche en magnésium  $\text{MgO}$  dans le but de fabriquer du carbonate de magnésium  $\text{MgCO}_3$ , produit naturel (totalement inoffensif) connu sous le nom de magnésite.

L'altération chimique de la forstérite, minéral de formule  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ , par une eau saturée en dioxyde de carbone est un phénomène très lent qui pompe du dioxyde de carbone atmosphérique pour le transformer en carbonate de magnésium. Quatre grandes étapes interviennent dans ce processus long de plusieurs dizaines de millions d'années.

**Etape n°1** - Dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  modélisée par l'équilibre ci-dessous :



En solution, le dioxyde de carbone manifeste alors des propriétés acido-basiques :



1. Représenter les structures de Lewis de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . Proposer une représentation tridimensionnelle de ces espèces en précisant les angles et nommer les géométries d'après la méthode VSEPR.
2. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques du dioxyde de carbone en solution aqueuse.
3. Donner l'expression de la constante  $K$ . Que dire de la concentration  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  sous une pression partielle de dioxyde de carbone gazeux fixe et égale à  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$  bar (valeur constatée dans l'atmosphère) ?
4. Justifier le caractère acide d'une eau saturée en dioxyde de carbone et maintenue sous une pression égale à  $p_{\text{CO}_2} = 10^{-4}$  bar. 2 Pour cela, écrire la réaction acido-basique prépondérante, puis déterminer la valeur du pH de cette eau. Commenter la valeur obtenue.

**Etape n°2** - En présence d'eau et de dioxyde de carbone gazeux, la forstérite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) solide subit ce que l'on appelle communément une altération chimique conduisant à la formation de cations magnésium, de silice aqueuse ( $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ ) et d'ions hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ).

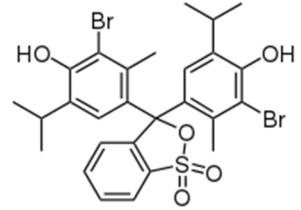
**Etape n°3** - Transferts des substances dissoutes vers la mer.

**Etape n°4** - Dans un milieu de sédimentation avec des conditions très précises, les espèces dissoutes précipitent. On assiste à la formation des carbonates solides et notamment le carbonate de magnésium  $\text{MgCO}_3(\text{s})$ .

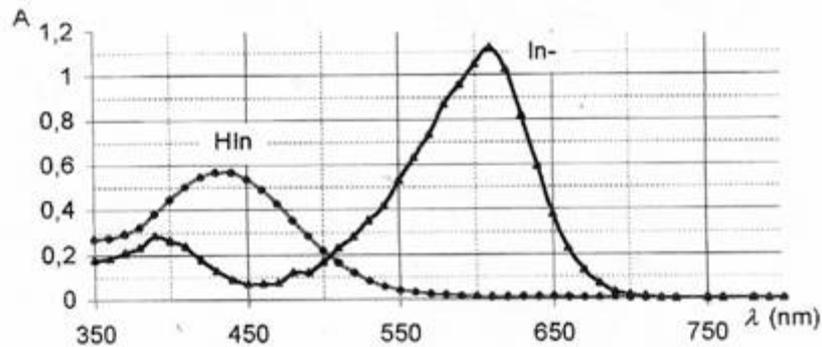
5. Ecrire l'équation de la réaction traduisant l'altération chimique de la forstérite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Justifier l'appellation de « pompe à  $\text{CO}_2$  » attribuée à la forstérite.

**PROBLEME 3 : le pKa du BBT**

Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acidobasique dont la formule est représentée ci-contre. On notera HIn sa forme acide et In<sup>-</sup> sa forme basique.



La figure ci-dessous représente les spectres d'absorption d'une solution de BBT de concentration inconnue, en milieu fortement acide et en milieu fortement basique.



1) Quelles sont les couleurs des espèces HIn et In<sup>-</sup> en solution ?

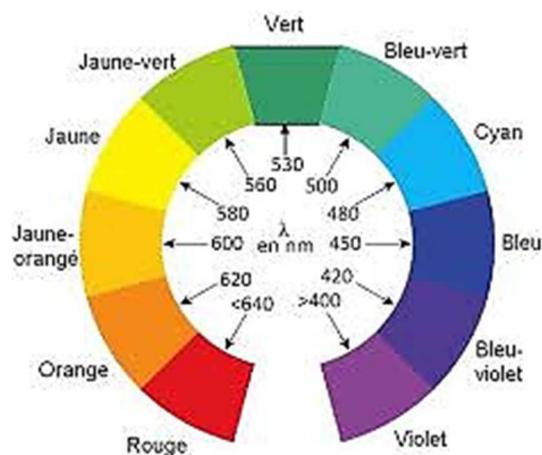
On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde 430 nm de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale  $c$  :

- milieu fortement acide :  $A_1 = 0,196$ ,
- milieu fortement basique :  $A_2 = 0,076$ ,
- pour une solution (S) à  $\text{pH} = 7,10$  :  $A_s = 0,140$ .

2) Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution (S) peut s'écrire :

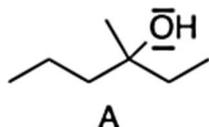
$$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{A_1 - A_s}{A_s - A_2}$$

3) En déduire la valeur du pKa du couple (HIn/In<sup>-</sup>).



**PROBLEME 4 : Stratégie de synthèse**

X et Y, élèves en PCSI, réalisent un TIPE à dominante chimie. Ils souhaitent synthétiser la molécule A au laboratoire de chimie du lycée Hoche.

**Document 1 : molécule A**

Dans les conditions ambiantes de température et de pression, A est un liquide.

**Document 2 : extrait du catalogue du fournisseur du lycée pour les composés organiques :**

Composé	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Etat physique à (T <sub>a</sub> , P <sub>atm</sub> ) Densité	Quantité	Prix	Pictogramme
bromométhane	94,9	gaz Non spécifié	1,0 kg	400 €	
1-bromoéthane	109,0	Liquide 1,47	250 mL	21,60 €	
1-bromopropane	123,0	Liquide 1,35	100 mL	22,50 €	
3-bromo-3-méthylhexane	165,1	Non commercial	Non commercial	Non commercial	Non renseigné
butan-2-one	72,1	Liquide 0,81	500 mL	33,10 €	
pentan-2-one	86,1	Liquide 0,81	100 mL	28,70 €	
hexan-3-one	100,1	Liquide 0,82	100 g	85,00 €	

Source : fournisseur Sigma-Aldrich

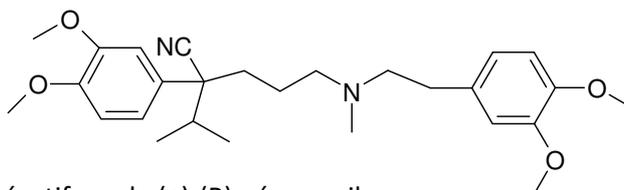
**TRAVAIL A REALISER :**

Proposer à X et Y la voie de synthèse de la molécule A qui a le plus de chance d'être validée par leur professeur et le laboratoire. Détailler ensuite le protocole à mettre en œuvre (on supposera que X et Y connaissent bien leur cours, il sera donc inutile de leur faire un schéma).

Les ions calcium(II), sodium(I) ou chlorure interviennent fortement dans l'hypertension artérielle. Beaucoup de médicaments ont été mis au point pour enrayer ce déséquilibre organique. Nous proposons ici d'étudier la synthèse partielle du vérapamil.

Le vérapamil (ou isoptine) est un inhibiteur calcique, recommandé dans les traitements des troubles cardiaques divers, tels l'arythmie, l'hypertension artérielle ou les angines de poitrine. On propose ici une partie de la synthèse originelle.

Vérapamil :

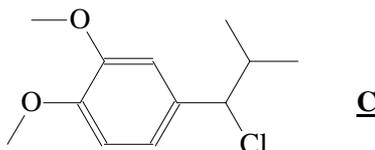


Le (-)-(S)-vérapamil est plus réactif que le (+)-(R)-vérapamil.

- 1- Donner la signification des signes (-) et (+).
- 2- Donner une représentation de CRAM du (-)-(S)-vérapamil.

On s'intéresse d'abord à la synthèse de l'intermédiaire **D1**.

Le produit **D1** est obtenu par réaction entre 22,85 g de composé **C** et 2,7 g de magnésium solide.



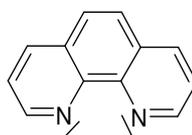
- 3- Donner la structure de **D1**.

**D1** est alors dosé par la méthode de WATSON-EASTHAM :

- Introduire dans un erlenmeyer 1,0 ml du mélange réactionnel issu de la synthèse qui a un volume total de 100,0 mL.
- Ajouter quelques gouttes d'orthophéanthroline comme indicateur. Le mélange devient rose.
- Par une burette graduée, ajouter une solution de butan-2-ol dans le xylène (solvant de l'alcool) de concentration  $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On observe qu'il faut verser 8,0 mL de la solution d'alcool pour que le mélange vire au jaune qui est l'indication de la fin de la réaction de titrage.

L'orthophéanthroline est un composé de formule :



- 4- Justifier le fait que l'orthophéanthroline peut s'associer à l'organomagnésien pour donner une espèce colorée. Dans le cas étudié l'espèce est de couleur rose.
- 5- Expliquer le principe du titrage de **D1**. Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
- 6- Calculer le rendement de la formation de **D1**.

On verse avec précaution le mélange contenant **D1** sur de la carboglace ( $\text{CO}_2$  solide) pour obtenir **D2**. Puis on fait une hydrolyse acide pour obtenir **D**.

- 7- Donner la formule topologique des composés **D2**, et **D**.