L'atropine

Bac 2025 Amérique du Nord Jour 2 bis · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Construire le diagramme de prédominance du couple acide/base de l'atropine.

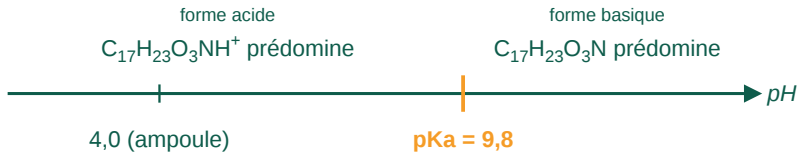
Données utiles couple $C_{17}H_{23}O_3NH^+/C_{17}H_{23}O_3N$; $pK_a = 9{,}8$

Sur un axe gradué en pH, la frontière est placée à $pH = pK_a = 9{,}8$.

Pour $pH < 9{,}8$, l'acide $C_{17}H_{23}O_3NH^+$ prédomine ; pour $pH > 9{,}8$, c'est la base $C_{17}H_{23}O_3N$.

Acide $C_{17}H_{23}O_3NH^+$ à gauche de $pK_a = 9{,}8$, base $C_{17}H_{23}O_3N$ à droite (voir le diagramme).

MÉTHODE
Un diagramme complet comporte l'axe fléché nommé pH, la valeur du pK_a à la frontière et la formule de chaque espèce dans son domaine. L'acide est toujours du côté des pH faibles.



Q1 · Diagramme de prédominance du couple de l'atropine

Q2 Préciser sous quelle forme, acide ou basique, l'atropine est présente dans l'ampoule.

Données utiles pH de l'ampoule voisin de $4{,}0$; $pK_a = 9{,}8$

Dans l'ampoule, $pH = 4{,}0 < pK_a = 9{,}8$: la solution se situe dans le domaine de prédominance de l'acide.

L'atropine est présente sous sa **forme acide** $C_{17}H_{23}O_3NH^+$.

COMPRENDRE
L'écart entre pH et pK_a dépasse 5 unités : la forme basique est ici totalement négligeable. C'est la forme ionique, soluble dans l'eau, qui est injectée.

Q3 Calculer la concentration en quantité de matière des ions oxonium $[H_3O^+]$ de la solution contenue dans l'ampoule.

Données utiles $pH = 4{,}0$; $c^\circ = 1{,}0\ mol \cdot L^{-1}$

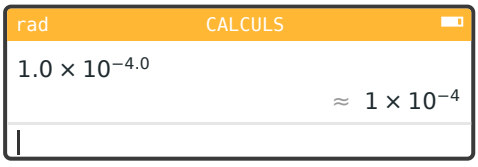
Par définition, $pH = -\log\left(\dfrac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right)$, donc $[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-pH}$.

$$[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-4{,}0}$$

$[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : le résultat en garde deux, comme c° et comme les autres données de l'exercice (25 mg·L⁻¹, 20 mL).

À LA CALCULATRICE



Q4 Calculer la concentration en quantité de matière C_A d'atropine dans l'ampoule, puis vérifier que la quantité de matière n_A est voisine de $1{,}7 \times 10^{-6}$ mol.

Données utiles $C_{mA} = 25\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $M_A = 289{,}4\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_A = 20\ \text{mL}$

Concentration en masse et concentration en quantité de matière sont liées par $C_{mA} = C_A \times M_A$, donc $C_A = \dfrac{C_{mA}}{M_A}$.

$$C_A = \frac{25 \times 10^{-3}}{289{,}4} = 8{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Quantité de matière dans l'ampoule : $n_A = C_A \times V_A$.

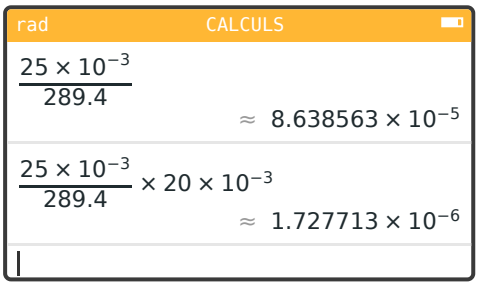
$$n_A = \frac{25 \times 10^{-3}}{289{,}4} \times 20 \times 10^{-3} = 1{,}7 \times 10^{-6}\ \text{mol}$$

$C_A = 8{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $n_A = 1{,}7 \times 10^{-6}$ mol : la valeur annoncée est vérifiée.

PIÈGE
Laisser 25 mg·L⁻¹ en milligrammes ou 20 mL en millilitres : la masse molaire est en g·mol⁻¹ et la concentration en mol·L⁻¹, il faut des grammes et des litres.

MÉTHODE
Pour n_A, reprendre la valeur non arrondie de C_A gardée par la calculatrice ; on n'arrondit qu'au résultat final.

À LA CALCULATRICE



Q5 Calculer le volume V_B de l'ampoule de concentration C_B pour que la quantité de matière n_B d'atropine soit égale à n_A.

Données utiles $C_B = 1{,}7 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $n_A = 1{,}7 \times 10^{-6}$ mol (Q4)

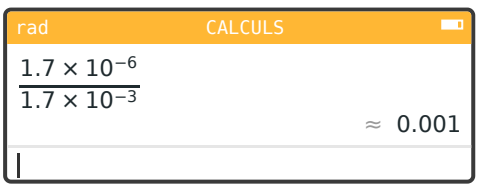
On veut $n_B = n_A$, avec $n_B = C_B \times V_B$, donc $V_B = \dfrac{n_A}{C_B}$.

$$V_B = \frac{1{,}7 \times 10^{-6}}{1{,}7 \times 10^{-3}} = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$$

$V_B = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L} = 1{,}0\ \text{mL}$

COMPRENDRE
La solution B est environ 20 fois plus concentrée que la solution A : il en faut un volume 20 fois plus petit (1,0 mL au lieu de 20 mL) pour apporter la même dose.

À LA CALCULATRICE



Q6 Identifier, parmi les quatre molécules citées dans les données, celle qui est compatible avec le spectre infrarouge de la figure 1.

Données utiles table infrarouge : O–H alcool lié 3200–3400 cm^{-1} (forte, large) ; C–H alcane 2800–3000 cm^{-1} ; C=O cétone 1650–1730 cm^{-1} (forte, fine)

Le spectre ne montre aucune bande forte et large entre 3200 et $3700\ \text{cm}^{-1}$: la substance ne possède pas de liaison O–H. L'acide tropique, le tropanol et l'atropine, qui portent tous un groupe –OH, sont donc écartés.

Le spectre présente en revanche une bande forte et fine vers $1700\ \text{cm}^{-1}$, dans l'intervalle de la liaison C=O d'une cétone, et des bandes vers $2900\ \text{cm}^{-1}$ (liaisons C–H).

La substance testée est la **tropinone**, seule des quatre molécules sans liaison O–H et pourvue d'un groupe carbonyle de cétone.

PIÈGE
Sur le sujet, le mot « compatible » est précédé d'une rature. Lu « incompatible », l'énoncé désignerait trois molécules : justifier l'élimination de chacune, puis nommer la tropinone, répond aux deux lectures.

MÉTHODE
Chercher d'abord la zone au-delà de $3000\ \text{cm}^{-1}$ (présence ou absence de O–H), puis la zone autour de $1700\ \text{cm}^{-1}$ (C=O). L'absence d'une bande est un argument aussi fort que sa présence.

Q7 Décrire le protocole expérimental général d'une identification par chromatographie sur couche mince (CCM) sur plaque de gel de silice, en dix lignes au maximum.

1) Tracer au crayon, à environ 1 cm du bas de la plaque, une ligne de dépôt.

2) À l'aide de capillaires, déposer sur cette ligne une microgoutte de la substance à identifier et, à côté, une microgoutte de chaque espèce de référence (tropanol, tropinone, atropine) en solution.

3) Placer la plaque dans une cuve contenant un peu d'éluant, la ligne de dépôt restant au-dessus du niveau du liquide ; fermer la cuve.

4) Laisser l'éluant migrer par capillarité ; sortir la plaque quand le front arrive près du haut, repérer ce front au crayon, sécher.

5) Révéler les taches si elles sont incolores (lampe UV ou révélateur chimique).

6) Comparer les hauteurs de migration : une tache à la même hauteur que celle d'une référence identifie la substance.

PIÈGE
Ligne de dépôt immergée dans l'éluant : les espèces se dissolvent dans la cuve et la plaque est inexploitable. Tracer au crayon à papier, jamais à l'encre, qui migrerait.

COMPRENDRE
Chaque espèce est plus ou moins entraînée par l'éluant et retenue par la silice : dans des conditions données, sa hauteur de migration la caractérise.

Q8 Écrire la demi-équation électronique du couple tropanol-tropinone.

Données utiles couple $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}/\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$

Le couple s'écrit oxydant/réducteur : la tropinone $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}$ est l'oxydant, le tropanol $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$ le réducteur. Les éléments C, O et N sont déjà équilibrés ; on ajoute $2\,\text{H}^+$ pour l'hydrogène, puis $2\,\text{e}^-$ pour la charge.

$$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON} + 2\,\text{H}^+ + 2\,\text{e}^- = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$$

COMPRENDRE
Le sujet nomme le couple « tropanol-tropinone » mais l'écrit, comme il se doit, dans l'ordre oxydant/réducteur : tropinone/tropanol. C'est l'écriture avec les formules qui fait foi.

MÉTHODE
Ordre d'équilibrage : éléments autres que O et H, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin la charge avec des électrons. Vérifier les charges : $0 + 2 - 2 = 0$.

Q9 En notant TRI/TRI-H le couple d'oxydoréduction de l'enzyme, établir l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'enzyme et la tropinone.

Données utiles demi-équation de la tropinone (Q8)

La tropinone, oxydant, est réduite : elle réagit avec le réducteur du couple de l'enzyme, c'est-à-dire TRI-H (l'énoncé parle de « l'enzyme TRI », mais TRI est l'oxydant du couple).

Oxydation de l'enzyme : $\mathrm{TRI{-}H = TRI + H^+ + e^-} \quad (\times 2)$

Réduction de la tropinone : $\mathrm{C_8H_{13}ON + 2\,H^+ + 2\,e^- = C_8H_{15}ON}$

On additionne de façon à échanger 2 électrons ; les $2\,\mathrm{H^+}$ se simplifient.

$$\mathrm{C_8H_{13}ON + 2\,TRI{-}H \longrightarrow C_8H_{15}ON + 2\,TRI}$$

PIÈGE
Faire réagir la tropinone avec TRI : ce sont deux oxydants, aucun transfert d'électrons n'est possible. Une réaction d'oxydoréduction associe l'oxydant d'un couple au réducteur de l'autre.

COMPRENDRE
Les électrons n'apparaissent jamais dans l'équation finale : on multiplie la demi-équation de l'enzyme par 2 pour que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés.

Q10 Sur le document réponse, entourer et nommer les trois familles fonctionnelles présentes dans la molécule d'atropine.

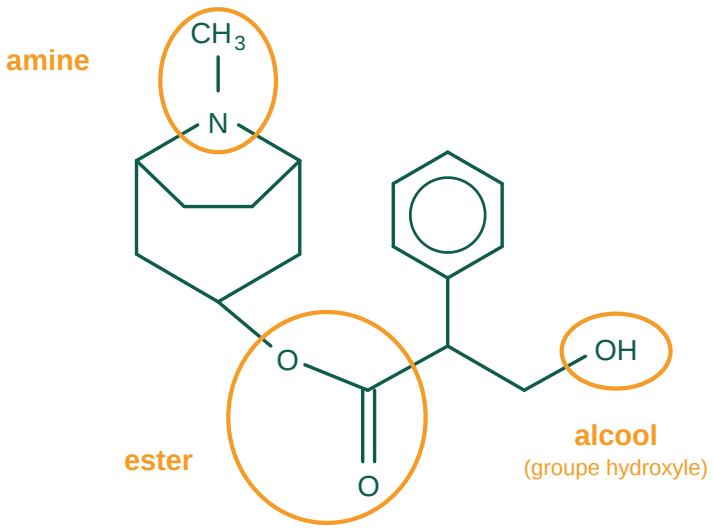
Autour de l'atome d'azote, lié à trois atomes de carbone : famille des **amines**.

Le groupe $-\mathrm{CO{-}O^-}$ lié à deux chaînes carbonées : famille des **esters**.

Le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ porté par un carbone tétraédrique : famille des **alcools**.

Amine, ester et alcool (groupes entourés sur le document réponse).

PIÈGE
Entourer séparément C=O et l'oxygène voisin pour annoncer « cétone » et « éther » : le groupe ester forme un tout, $-\mathrm{CO{-}O{-}C}$. Le cycle benzénique n'est pas une famille fonctionnelle du programme.



Q10 · Document réponse complété : les trois familles fonctionnelles de l'atropine

Q11 Compléter, sur le document réponse, l'équation de la réaction modélisant la synthèse proposée.

Données utiles $\mathrm{C_9H_{10}O_3 + C_8H_{16}ON^+ \rightleftharpoons C_{17}H_{24}O_3N^+ + \ldots}$

Conservation des éléments : les réactifs apportent 17 C, 26 H, 4 O et 1 N ; l'espèce C en contient 17 C, 24 H, 3 O et 1 N. Il manque 2 H et 1 O, et la charge $+$ est déjà conservée : D est une molécule d'eau.

$$\mathrm{C_9H_{10}O_3 + C_8H_{16}ON^+ \rightleftharpoons C_{17}H_{24}O_3N^+ + H_2O}$$

COMPRENDRE
On reconnaît une estérification : acide carboxylique + alcool donne ester + eau. En milieu acide, le tropanol et l'atropine sont sous forme protonée, d'où les charges $+$ et un hydrogène de plus dans leurs formules.

Q12 Le montage de synthèse repose sur un montage à reflux. Citer deux intérêts de ce dispositif expérimental.

Le chauffage porte le mélange à ébullition : la température, facteur cinétique, est élevée et la transformation est plus rapide.

Le réfrigérant vertical liquéfie les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe longtemps sans perdre ni réactifs ni produits.

Deux intérêts : accélérer la transformation et éviter les pertes de matière.

PIÈGE
Écrire que le chauffage « augmente le rendement » : il rend seulement la transformation plus rapide. Ne pas confondre non plus reflux et distillation, où les vapeurs sont au contraire évacuées.

Q13 Indiquer le rôle de l'acide sulfurique dans le milieu réactionnel.

L'acide sulfurique est ajouté en très petite quantité (quelques gouttes), pour accélérer la transformation, et il ne figure pas dans l'équation de la réaction : il n'est pas consommé.

L'acide sulfurique (par ses ions $\mathrm{H^+}$) est un **catalyseur**.

COMPRENDRE
Un catalyseur augmente la vitesse de la réaction sans modifier l'état final : la constante d'équilibre K et le rendement à l'équilibre restent inchangés.

Q14 Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K à l'aide des quantités de matière à l'équilibre n_A, n_B, n_C et n_D .

Ici l'eau est un produit de la réaction, pas le solvant : elle figure dans K par sa concentration. Toutes les espèces occupent le même volume V :

$$K = \frac{[\mathrm{C}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{D}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{A}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{B}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{n_C}{V} \times \frac{n_D}{V}}{\frac{n_A}{V} \times \frac{n_B}{V}}$$

Les volumes (et les c°) se simplifient.

$$K = \frac{n_C \times n_D}{n_A \times n_B}$$

PIÈGE
Retirer l'eau de l'expression par habitude. Elle n'est omise que lorsqu'elle est le solvant ; ici, sans n_D, la question Q15 n'a plus de réponse.

Q15 Justifier, à l'aide du quotient de réaction Q_r, l'effet de l'utilisation de l'appareil de Dean-Stark sur le déplacement d'équilibre.

Données utiles $K = \frac{n_C \times n_D}{n_A \times n_B}$ (Q14)

Le quotient de réaction a la même expression que K, hors équilibre : $Q_r = \frac{n_C \times n_D}{n_A \times n_B}$.

Le Dean-Stark retire l'eau dès qu'elle se forme : n_D reste très faible, donc Q_r reste inférieur à K.

Or, si $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct, celui de la formation de l'atropine. L'état d'équilibre n'est jamais atteint tant qu'il reste des réactifs.

$Q_r < K$ en permanence : l'équilibre se déplace dans le **sens direct**, le rendement de la synthèse augmente.

COMPRENDRE
Le Dean-Stark ne change pas K, qui ne dépend que de la température : il agit sur Q_r. Catalyseur et chauffage jouent sur la vitesse, l'élimination de l'eau sur le rendement.

MÉTHODE
Tout déplacement d'équilibre se justifie ainsi : exprimer Q_r, dire comment la modification le fait varier, comparer à K, conclure sur le sens d'évolution.