

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont autorisées.

Les téléphones portables et autres « smartphones » doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire et l'utilisation du blanc correcteur est interdite. Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction.

Les découpages et collages sur la copie sont interdits. Tout document à légender ou à annoter sera fourni en annexe et devra être rendu en fin d'épreuve avec votre copie.

Le sujet est composé de deux problèmes indépendants pouvant être résolus dans l'ordre souhaité par le candidat.

Données

Composé	H ₂ O (l)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)	Glucose (C ₆ H ₁₂ O ₆)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	-290,0	-393,5	0	-1268

Conversion kilocalorie en kilojoule : 1 kcal = 4,18 kJ

M(glucose) = 180 g.mol⁻¹

Capacité calorifique massique de l'eau liquide : 4,18 J.K⁻¹.g⁻¹

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau à 37°C sous 1 atmosphère : $L_{\text{vap}} = 2,40 \cdot 10^3$ kJ.kg⁻¹

Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

Potentils chimiques standards à 298 K :

H₂S (aq) : $\mu_{\text{aq}}^\circ(\text{H}_2\text{S}) = -19,9$ kJ.mol⁻¹

H₂S (g) : $\mu_{\text{g}}^\circ(\text{H}_2\text{S}) = -33,0$ kJ.mol⁻¹

Produit ionique de l'eau à 298 K : pK_E = 14

Produits de solubilité à 298 K : pK_S (Fe(OH)₂) = 15,1 pK_S (Cu(OH)₂) = 19,3

Problème 1 : Synthèse des cryptomoscatones D1 et D2

Les cryptomoscatones D1 et D2 ont été isolées de l'écorce du tronc d'un arbre appelé *Cryptocarya moschata*. Ces molécules, représentées sur la **figure A**, présentent des propriétés anti-cancéreuses.

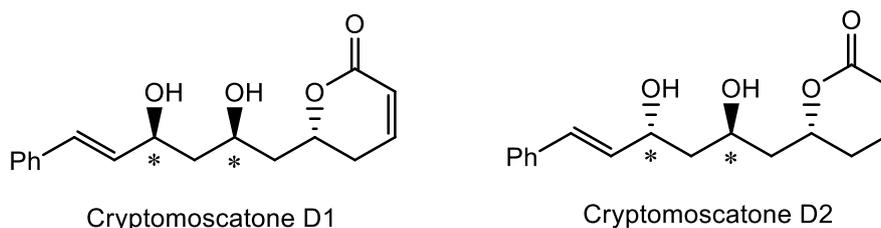


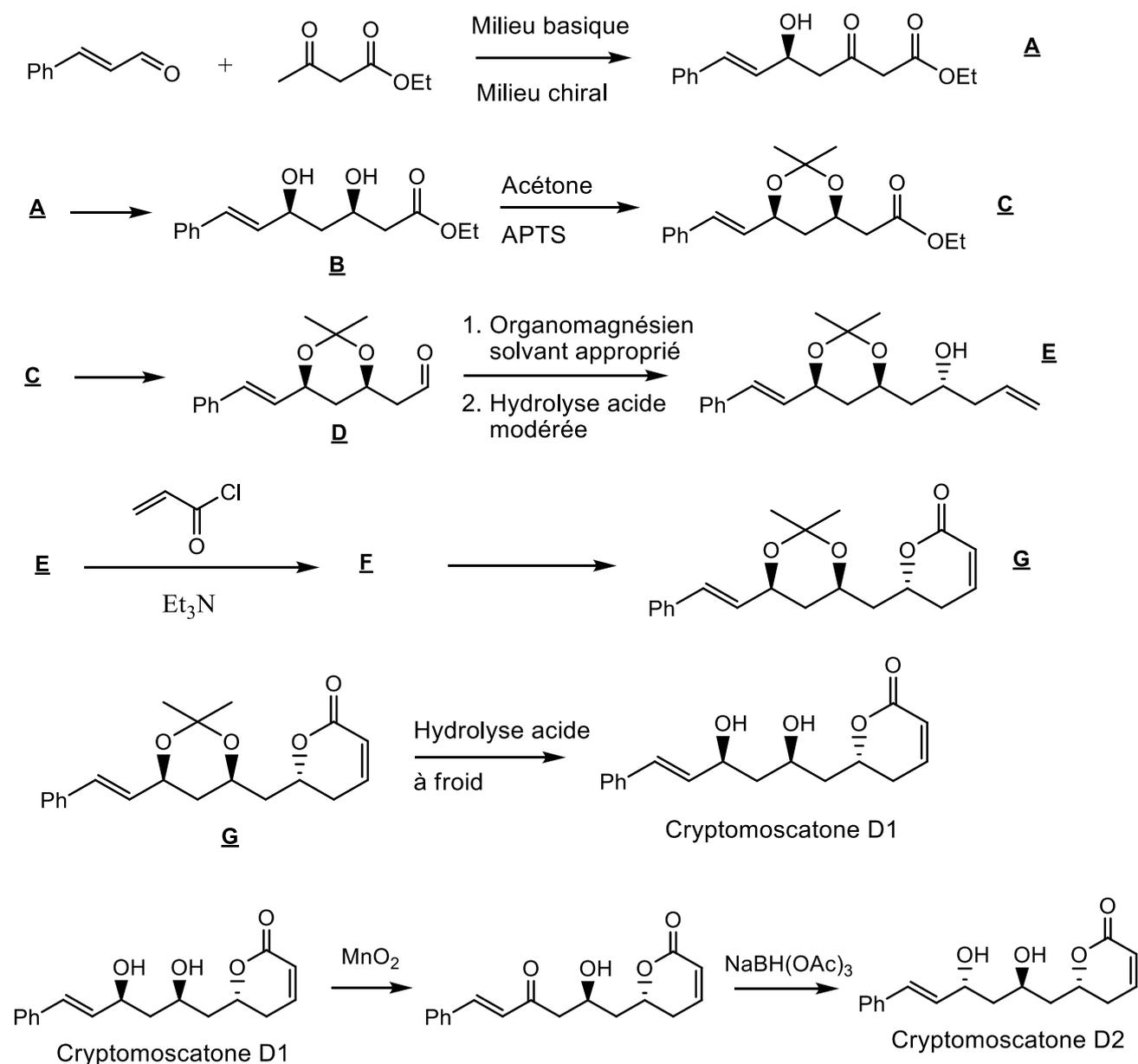
Figure A : Structures des cryptomoscatones D1 et D2.

Pour l'écriture des mécanismes une notation simplifiée des molécules peut être utilisée à condition d'être précisée par le candidat. Une attention particulière sera accordée aux doublets non liants.

- Déterminer, en justifiant, les descripteurs stéréochimiques des atomes de carbones asymétriques repérés par des * dans les structures des cryptomoscatones D1 et D2 (**figure A**). Quelle relation de stéréochimie lie ces deux composés ?

Document A : Synthèse des cryptomoscatones D1 et D2.

Les réactifs des étapes non étudiées ne sont pas précisés.



- Identifier le type de réaction conduisant au composé **A**. Proposer un mécanisme réactionnel pour sa formation sans chercher à expliquer la stéréochimie.
- Dessiner le sous-produit **A'** minoritaire obtenu conjointement au composé **A**. Indiquer la relation de stéréoisomérisme liant **A** et **A'**. En déduire le type de sélectivité en jeu pour la réaction permettant d'obtenir **A** majoritairement.

4. Donner la structure de l'organomagnésien permettant de transformer **D** en **E**. Préciser les caractéristiques que doit avoir le solvant de la réaction en expliquant les raisons.
5. Donner la structure de **E**, ainsi que le mécanisme de la réaction permettant d'expliquer le rôle de la triéthylamine (Et_3N).
6. Quelle(s) réaction(s) parasite(s) pourrai(en)t se produire lors d'hydrolyse du composé **G** justifiant ainsi de travailler à froid ?
7. Analyser l'ensemble de la séquence réactionnelle afin d'expliquer l'intérêt de l'étape transformant le composé **B** en **C**.
8. Analyser la séquence réactionnelle permettant de transformer la cryptomoscanone D1 en cryptomoscanone D2 en :
 - qualifiant le type de transformation se produisant dans chaque étape et la propriété chimique des réactifs utilisés,
 - expliquant le type de sélectivité que doivent présenter les réactions réalisées.

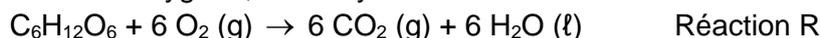
Problème 2 : Étude des deux phénomènes métaboliques

On propose dans ce problème d'étudier deux phénomènes métaboliques : la respiration (partie 1), la production de sulfure d'hydrogène par des bactéries sulfato-réductrices (partie 2). L'étude d'une utilisation des bactéries sulfato-réductrices est proposée dans la partie 3. Les trois parties sont indépendantes.

Dans ce problème, on admettra que toutes les solutions aqueuses utilisées sont idéales.

Partie 1 : La respiration, une source d'énergie pour le sportif

La respiration est un phénomène biologique complexe au cours duquel le glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) est transformé, par l'action du dioxygène, en dioxyde de carbone et en eau selon la réaction R.



La respiration s'accompagne de la production d'énergie qui est utilisée par l'organisme pour son métabolisme et pour le fonctionnement des muscles.

9. Calculer $\Delta_r H^\circ$, l'enthalpie standard de la réaction de respiration (réaction R). Commenter le résultat.

Un coureur cycliste consomme environ 4500 kilocalories pendant une étape du tour de France.

10. Déterminer la masse de glucose que le sportif consomme en une étape du tour de France.

On considère que seulement **25 % de l'énergie produite par la respiration est convertie en travail permettant le fonctionnement des muscles**. On suppose dans un premier temps que le coureur cycliste est une enceinte adiabatique et qu'il n'échange que du travail avec l'extérieur grâce au fonctionnement des muscles. On assimile le coureur à une masse d'eau de 70 kg initialement prise à 37°C .

11. Avec ces hypothèses, déterminer la température finale de l'organisme du sportif à la fin d'une étape du tour de France. Commenter.

Pour maintenir l'organisme à une température proche de 37 °C, l'évacuation de vapeur d'eau via l'expiration et la sudation sont des phénomènes permettant d'évacuer rapidement la chaleur produite lors de l'activité sportive.

12. Évaluer le volume d'eau que le cycliste doit absorber pendant et après une étape du tour de France pour compenser la déshydratation due à l'effort, c'est-à-dire pour compenser l'eau perdue sous forme de vapeur afin de maintenir sa température constante.

On considère qu'un coureur cycliste doit absorber environ 1 litre d'eau par heure pour pouvoir mener à bien son effort.

13. Critiquer le résultat de la question 12 en dégagant les éléments de la modélisation proposée qu'il faudrait affiner pour mieux décrire le sportif.

Partie 2 : Production de sulfure d'hydrogène par des bactéries sulfato-réductrices.

Pour traiter cette partie, on utilisera les **documents 1 à 4** dont il est recommandé de prendre connaissance avant de commencer à traiter les questions.

Document 1 : Le sulfure d'hydrogène H₂S

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est un gaz incolore. Il est produit naturellement en milieu anaérobie par des bactéries sulfato-réductrices qui réduisent les ions sulfate (SO₄²⁻) en sulfure d'hydrogène (ou en ses bases conjuguées HS⁻ ou S²⁻ suivant les conditions de pH). Le sulfure d'hydrogène gazeux présente une densité de 1,29. Ce gaz est facilement détectable par son odeur « d'œuf pourri ».

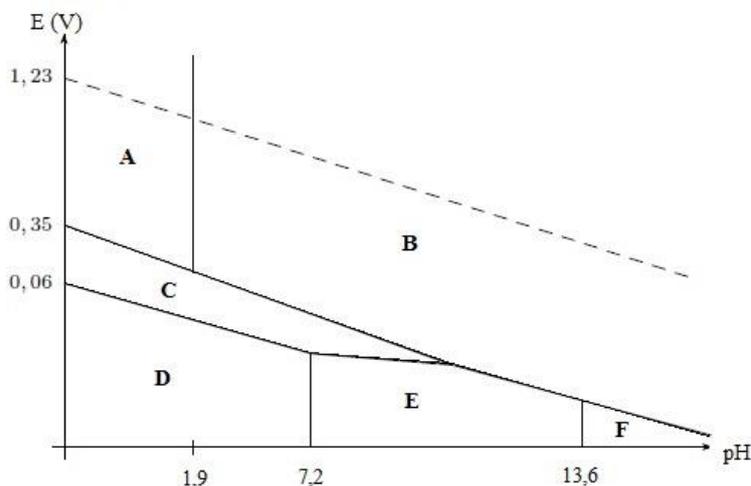
Une toxicité aigüe commence à apparaître aux alentours de 100 ppm c'est-à-dire pour une pression partielle de 100×10⁻⁶ bar. Les symptômes sont des irritations des muqueuses oculaires et respiratoires. À partir de 500 ppm, le sujet perd connaissance et tombe dans un coma pouvant être convulsif.

Outre l'odeur désagréable, il est nécessaire de traiter les canalisations dans lesquelles H₂S est susceptible de se former. **En effet, quand un effluent chargé en H₂S arrive dans une zone exposée au dioxygène de l'air, le sulfure d'hydrogène est oxydé. Conjointement à l'oxydation, une acidification de l'eau est observée entraînant une attaque des canalisations métalliques.**

Document 2 : Diagramme E-pH du soufre.

Les espèces sulfurées prises en compte sont : HSO₄⁻, S (s), H₂S (aq), SO₄²⁻, HS⁻, S²⁻.

Sur ce diagramme la droite correspondant au couple O₂ (g) / H₂O (l) a été superposée en pointillés.



Document 3 : Cinétique de la réduction des ions sulfate en ions hydrogènesulfure (HS^-) par des bactéries sulfato-réductrices.

La réduction des ions sulfate suit une loi cinétique du type Michaelis-Menten. La vitesse de la réaction est donnée par la relation : $v = \frac{v_{\max} [\text{SO}_4^{2-}]}{K_M + [\text{SO}_4^{2-}]}$. Afin de déterminer les valeurs des

paramètres v_{\max} et K_M une étude de la vitesse initiale v_0 en fonction de la concentration initiale en ion sulfate $[\text{SO}_4^{2-}]_0$ est réalisée. On obtient les résultats expérimentaux présentés dans le tableau ci-dessous :

$[\text{SO}_4^{2-}]_0$ en mmol.L ⁻¹	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
v_0 en mmol.L ⁻¹ .h ⁻¹	0,0383	0,0406	0,0418	0,0426	0,0431	0,0438	0,0442

Document 4 : Description du puits

On considère un puits circulaire de section $S = 1,00 \text{ m}^2$ et de profondeur 1,50 m. La hauteur d'eau dans le puits est de 50,0 cm. On considère que le puits est un milieu tamponné et que son pH reste constant et égal à 8,0. Dans ces conditions, l'espèce soufrée prédominante est HS^- . La concentration en ion sulfate (SO_4^{2-}) dans le puits vaut environ $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ soit environ 100 mg.L^{-1} .

- Déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans HSO_4^- , $\text{S}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, SO_4^{2-} , HS^- , S^{2-} sachant que le nombre d'oxydation de l'oxygène vaut $-II$ et celui de l'hydrogène $+I$.
- Attribuer à une espèce, en le justifiant, les domaines **A** à **F** du diagramme E-pH du soufre (**document 2**).
- À l'aide du diagramme E-pH du soufre (**document 2**), expliquer le phénomène décrit en gras dans le **document 1**, et écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation qui se produit. On considèrera que l'eau de la canalisation a un pH de 5,5.

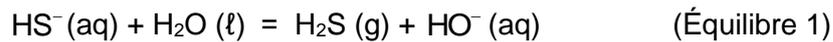
Étude d'un problème :

À la surface de l'eau stagnante d'un puits, le développement d'algues empêche l'oxygénation de l'eau du puits et après une période d'incubation, les bactéries sulfato-réductrices commencent à produire HS^- . L'objectif de cette partie est d'estimer le temps nécessaire pour que l'air contenu dans le puits présente une teneur en $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ dangereuse pour la santé.

On s'intéresse dans un premier temps à la cinétique de formation des ions HS^- à partir des ions sulfate SO_4^{2-} par l'action de bactéries sulfato-réductrices. Les résultats d'une étude cinétique sont donnés dans le **document 3**.

- Exploiter les résultats obtenus dans le **document 3** de manière à obtenir les valeurs numériques des paramètres v_{\max} et K_M . On rappelle que K_M est une grandeur dimensionnée homogène à une concentration.
- Montrer que pour une concentration en ions sulfate SO_4^{2-} correspondant à celle de l'eau du puits, la cinétique de réduction des ions sulfate est d'ordre zéro. Donner alors la valeur et l'unité de la constante de vitesse de la réaction.

On étudie à présent l'équilibre entre les ions hydrogénosulfure dissous dans l'eau (HS^-), et le sulfure d'hydrogène gazeux (H_2S (g)) :



On considère également l'équilibre entre le sulfure d'hydrogène aqueux et le sulfure d'hydrogène gazeux :



19. À l'aide des potentiels chimiques standards fournis dans les données, calculer la constante de l'équilibre 2 à 298 K.

20. À l'aide de la question précédente, de la détermination de la constante d'acidité K_A du couple H_2S (aq) / HS^- (aq) grâce à une analyse du diagramme E-pH du soufre (**document 2**), et des données à disposition, montrer que la constante de l'équilibre 1 vaut $K_1^\circ = 3,14 \times 10^{-5}$. On pourra utiliser cette valeur pour la suite du problème même si elle n'est pas démontrée.

On note :

- n_{tot} la quantité totale d'ions HS^- produite par les bactéries, qui se partage à l'équilibre entre HS^- (aq) et H_2S (g),
- $P_{\text{H}_2\text{S}}$ la pression partielle en H_2S à l'équilibre dans la phase gaz du puits,
- V_{aq} le volume de phase aqueuse dans le puits,
- V_g le volume de phase gaz dans le puits,
- P° la pression standard.

21. Montrer que :
$$n_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2\text{S}} \left(\frac{V_{\text{aq}} \times [\text{HO}^-]}{K_1^\circ P^\circ} + \frac{V_g}{RT} \right).$$

22. A l'aide des résultats obtenus aux questions 17 à 21, et des informations des **documents 1 à 4**, déterminer au bout de combien de temps respirer l'eau du puits présente un danger. Pour être homogène dans l'application numérique de n_{tot} il faut que : V_{aq} soit exprimé en L, V_g en m^3 , $P_{\text{H}_2\text{S}}$ en Pa, et prendre $P^\circ = 10^5$ Pa.

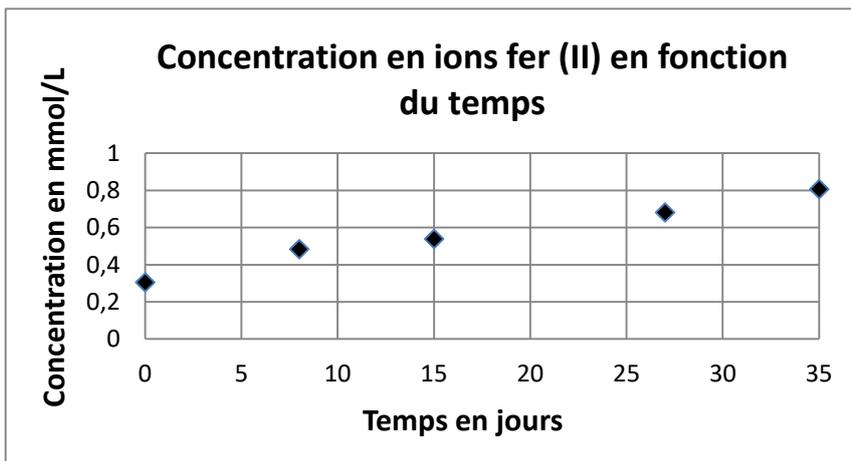
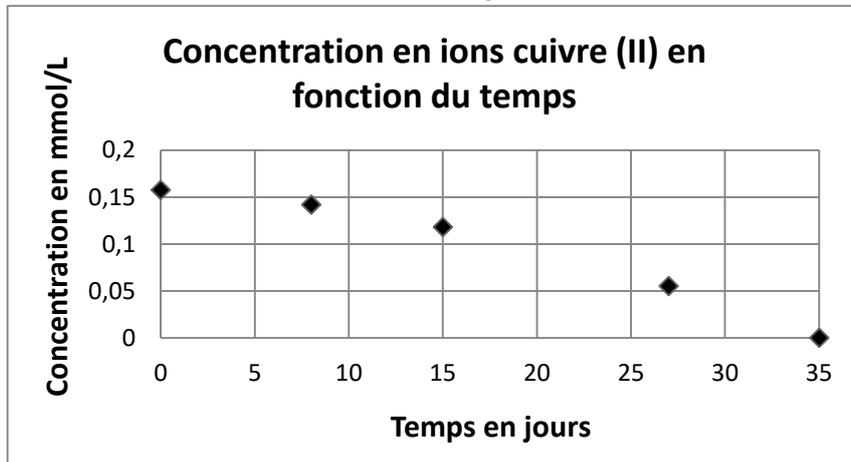
Partie 3 : Traitement des eaux de ruissellement chargées en cations métalliques.

Les eaux de ruissellement des mines de fer sont acides. Dans la mine de Iron Mountain en Californie, ce pH vaut 3,6. Ces eaux acides attaquent les sols qui libèrent divers cations métalliques piégés dans le sol sous forme d'hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_x$ (s), entraînant une pollution des eaux aux métaux. Pour remédier à cela, une technique consiste à utiliser les bactéries sulfato-réductrices. Le sulfure d'hydrogène formé H_2S , se comporte comme un « donneur d'ions sulfure S^{2-} » permettant de faire précipiter les cations métalliques sous forme de sulfures métalliques MS_y (s). On propose dans cette partie d'étudier quelques aspects de cette technique de traitement des eaux de ruissellement des mines de fer.

Document 5 : Modélisation du traitement des eaux de ruissellement des mines de fer.

On considère une solution S_0 contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire de $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions Cu^{2+} à la concentration molaire de $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de cette solution est de 3,6.

On place la solution S_0 dans un réacteur avec de la terre contenant essentiellement du fer sous forme d'hydroxydes $Fe(OH)_2(s)$ et quelques autres hydroxydes métalliques à l'état de traces. On ajoute des bactéries sulfato-réductrices. On suit l'évolution de la concentration en ions Fe^{2+} et Cu^{2+} au cours du temps. Les résultats sont donnés sur les graphiques ci-dessous.



23. Calculer le pH de précipitation des ions Fe^{2+} sous forme de $Fe(OH)_2(s)$ dans les conditions de concentration molaire en ions Fe^{2+} de la solution S_0 .

Les précipités formés lors de l'action des bactéries sont $CuS(s)$ et $FeS(s)$. Les valeurs des produits de solubilité (pK_s) de ces deux précipités sont suffisamment écartées pour que les précipitations ne soient pas simultanées.

24. À l'aide des courbes du **document 5**, hiérarchiser les valeurs des pK_s de $CuS(s)$ et $FeS(s)$.

25. Expliquer les évolutions obtenues sur les courbes du **document 5**.

Afin de déterminer les concentrations en ions métalliques lors de l'expérience décrite dans le **document 5**, on prélève, à différents instants, 5,0 mL de la solution dans le réacteur. Après filtration, on dose le filtrat par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) à $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On présente **figure B** le résultat des titrages effectués à différents instants de prélèvement.

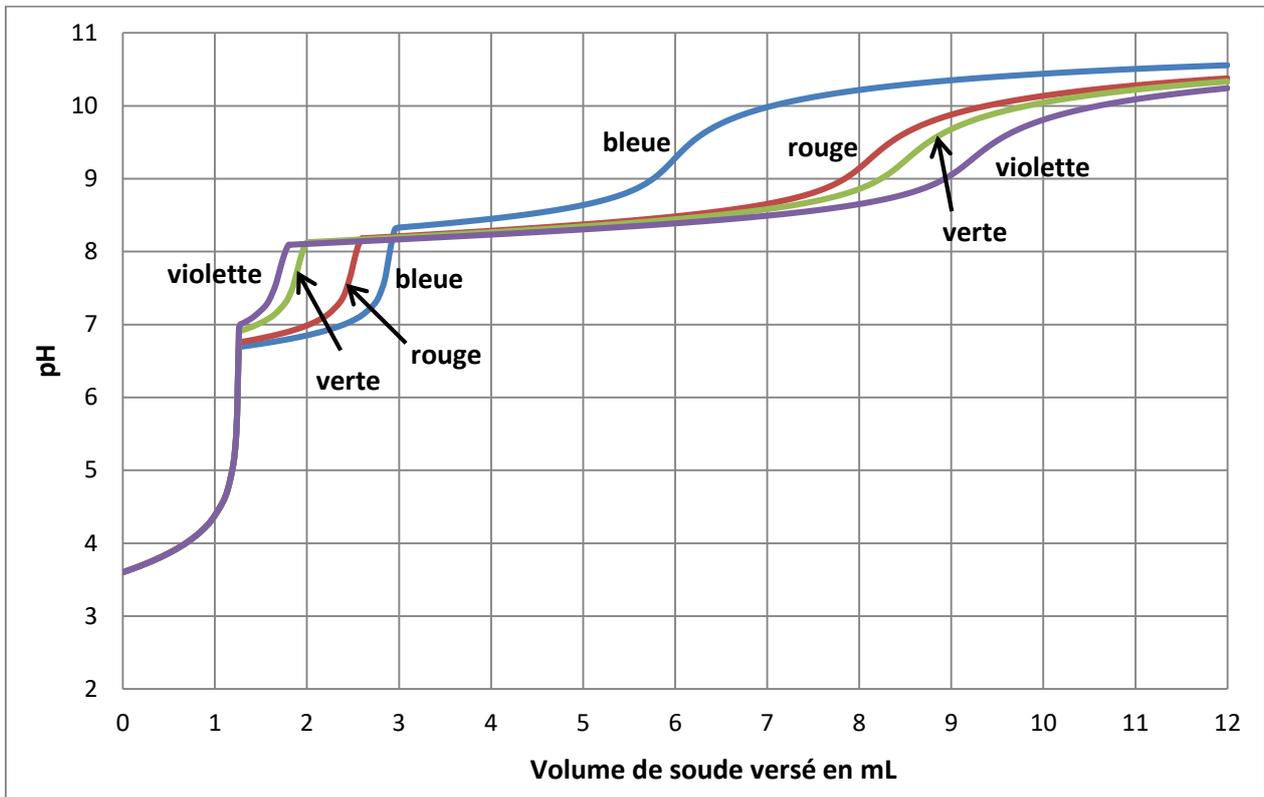


Figure B : Titration à différents instants de 5,0 mL de solution du réacteur préalablement filtrée.

Pour chaque courbe la première équivalence est celle correspondant au titrage des ions H_3O^+ présents dans la solution et responsables de son acidité.

26. Écrire les réactions de titrage se produisant sans chercher dans un premier temps à les relier à l'une ou l'autre des équivalences.
27. À l'aide des données des produits de solubilité, déterminer à la fin de quelle réaction correspondent les deuxième et troisième équivalences.
28. En déterminant la concentration en ions Fe^{2+} et Cu^{2+} contenus dans la solution titrée pour obtenir la courbe bleue, montrer que la courbe bleue correspond à la situation initiale.
29. À l'aide du **document 5**, classer les autres courbes par ordre chronologique des prélèvements effectués dans le milieu réactionnel.
30. On poursuit l'expérience du **document 5** plus de 35 jours. La précipitation de FeS (s) est plus rapide que la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (s). Esquisser et superposer les allures des courbes obtenues lorsqu'on réalise le titrage de 5,0 mL de la solution du milieu réactionnel au 40^{ème} et au 45^{ème} jour. On considèrera que, dans cette expérience, le volume maximal de soude versé vaut 12 mL. On ne cherchera pas à déterminer les valeurs du volume ou du pH aux points caractéristiques de ces titrages.

Fin de l'énoncé