

Partie 1 : Dessalement de l'eau de mer

A/ Le phénomène d'osmose inverse 17 pts

1. **Nommer la famille d'éléments chimiques à laquelle appartiennent le magnésium (Mg), le calcium (Ca) et le strontium (Sr). Justifier leur tendance à former des cations de charge +2.**

Deuxième colonne de la classification périodique : famille des alcalino-terreux. Configuration électronique de valence de type $ns^2 \rightarrow$ en perdant 2 électrons (formation de cations X^{2+}), ces éléments acquièrent la structure électronique particulièrement stable des gaz nobles les précédant dans la classification périodique.

1 PT

Deuxième colonne de la classification périodique : famille des alcalino-terreux. (0,5 pt)

Configuration électronique de valence de type ns^2 donc en perdant 2 électrons (formation de cations X^{2+}), structure électronique des gaz nobles les précédant dans la classification périodique. (0,5pt)

2. **En l'appliquant à l'élément strontium, expliquer la démarche permettant de relier la position dans la classification périodique à sa configuration électronique.**

Etablir la configuration électronique de l'élément : Sr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

Identifier la couche de valence : $5s^2$

Nombre quantique principal $n = 5$: indique le numéro de la ligne.

Sous couche s^2 : deuxième colonne du bloc S donc 2ème colonne de la classification périodique.

Conclusion : l'élément Strontium est situé 5^{ème} ligne et 2^{ème} colonne de la classification périodique.

1 PT

Etablir la configuration électronique de l'élément : Sr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ (0,5pt)

Conclusion : l'élément Strontium est situé 5ème ligne et 2ème colonne de la classification périodique.(0,5 pt bien expliqué)

3. **Proposer un protocole expérimental permettant de préparer 250 mL d'une solution de chlorure de potassium de fraction massique en KCl égale à 0,0324356.**

Hypothèse : masse volumique de la solution de KCl = masse volumique de l'eau

$$\begin{aligned} m(KCl) &= w(KCl) \times \rho_{\text{solution}} \times V_{\text{solution}} \\ m(KCl) &= 8,10890 \text{ g} \end{aligned}$$

Prélever dans un sabot de pesé à l'aide d'une balance de précision 8,10890 g de KCl anhydre.

Les introduire dans une fiole jaugée de 250 mL, via un entonnoir à solide, sans perte (rincer la coupelle de pesée avec un peu d'eau permutée). Ajouter de l'eau dans la fiole pour dissoudre le solide. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

1,5 PT

Hypothèse : masse volumique de la solution de KCl = masse volumique de l'eau (0,5 pt)

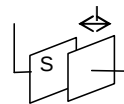
$m(\text{KCL anhydre à prélever}) = 8,10890 \text{ g}$ (0,5 pt)

Vocabulaire précis : une balance de précision, fiole jaugée, entonnoir à solide, dissolution complète, compléter au trait de jauge, homogénéiser (0,5 pt)

4. Décrire le principe d'une mesure de conductivité. Préciser si un étalonnage préalable de la cellule conductimétrique est nécessaire dans le cas d'une mesure de salinité.

On cherche à mesurer la résistance de la solution piégée entre les deux plaques de la cellule de mesure, définie par : $R = \frac{U}{I}$ (Loi d'Ohm). Cette mesure de résistance R

permet de remonter à la mesure de la résistivité de la solution ρ (en $\Omega \cdot m$ ou $S^{-1} \cdot m$). Ces deux grandeurs sont en effet reliées, dans le cas de la cellule présentée ci-contre



Cellule de conductivité

par la relation : $R = \rho \times \frac{l}{S}$ avec R, la résistance de la solution exprimée en Ohm (Ω) ;

l, la longueur du conducteur exprimée en m (cf schéma ci-dessus) ; S, la section du conducteur exprimée en m^2 et ρ , la résistivité exprimée en $\Omega \cdot m$.

La conductivité σ (en $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ou $S \cdot m^{-1}$) s'exprime comme l'inverse de la résistivité ρ , soit :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} = G \times \frac{l}{S}$$

Où G est la conductance de la solution, définie comme l'inverse de la résistance et exprimée en Ω^{-1} (Ω^{-1}).

Le rapport $\frac{l}{S}$ est appelé **constante de cellule** (exprimée en m^{-1}). Cette constante peut être déterminée si l'on utilise une solution de conductivité connue. **Les standards de conductivité sont constitués par des solutions de chlorure de potassium.**

Etant donné que dans ce cas, on mesure dans des conditions de T strictement identiques, un rapport de conductivités, l'étalonnage de la cellule conductimétrique ne paraît pas nécessaire.

2 PTS

Schéma cellule conductimétrique. (0,5 pt)

Relation conductivité résistance : $R = (1/\sigma) \times (l/S)$ (0,5 pt)

Définition constante de cellule (0,5 pt)

Mesure dans des conditions de T strictement identiques d'un rapport de conductivités donc étalonnage de la cellule conductimétrique non nécessaire. (0,5 pt)

5. Vérifier par le calcul que la valeur de conductivité pour une eau de mer à 15°C est proche de 58 mS.cm⁻¹.

On formule l'hypothèse qu'on travaille sur une eau de mer de salinité 35 g.L⁻¹. D'après la définition de la salinité, on sait que la conductivité de cette solution est égale à celle d'une solution de chlorure de potassium dans laquelle la fraction massique en KCl vaut 0,0324356.

$$C(KCl) \approx \frac{w(KCl) \times M(KCl)}{\rho(H_2O)}$$

Ceci correspond à une concentration en quantité de matière :

$$[Cl^-] = [K^+] = 0,435 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 435 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

A l'aide des données, on calcule sous l'hypothèse des solutions infiniment diluée (contestable dans ce cas) :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times C_i = 58,5 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Compte tenu des hypothèses formulées dans notre calcul, la valeur annoncée de 58 mS.cm⁻¹ est dans le bon ordre de grandeur.

2,5 PTS

hyp : eau de mer de salinité 35 g.L-1. (0,5 pt)

Calcul $[K^+]=[Cl^-]=0,435$ M (1 pt)

Calcul conductivité avec chgts d'unités coorrects : 58,5 mS.cm-1 (1 pt)

6. Nommer et expliquer précisément la signification du terme $\mu_i^\circ(T)$.

Potentiel chimique du constituant i dans l'état standard. μ_i° ne dépend que de T car dans l'état standard la pression $P = P^\circ = 1\text{bar}$, le constituant est considéré pur.

1 PT

Potentiel chimique du constituant i dans l'état standard. (0,5 pt)

μ_i° ne dépend que de T car dans l'état standard la pression $P = P^\circ = 1\text{bar}$, le constituant est considéré pur. (0,5 pt)

7. Donner l'expression du potentiel chimique d'un corps pur en phase condensé, à la température T et la pression P, noté $\mu^*(T, P)$.

En convention mélange idéal, les activités sont égales aux fractions molaires et pour un constituant pur : $x_i = 1$.

D'où, $\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + V_m^* \times (P - P^\circ)$

1 PT

En convention mélange idéal, les activités sont égales aux fractions molaires et pour un constituant pur : $x_i = 1$. (0,5 pt)

$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + V_m^* \times (P - P^\circ)$ (0,5 pt)

8. À l'état d'équilibre, montrer que la différence de pression entre deux points à la même altitude, l'un dans le compartiment (1) (à la pression P_1) et l'autre dans le compartiment (2) (à la pression P_2) s'exprime par la relation

$$P_1 - P_2 = \frac{RT}{V_{m, \text{eau}}^*} \ln(x_{\text{eau}})$$

dans laquelle x_{eau} est la fraction molaire en eau dans le compartiment 2.

Expression du potentiel chimique de H_2O dans le compartiment (1) :

$$\mu_1(T, P) = \mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_{m, \text{eau}}^* \times (P_1 - P^\circ)$$

Expression du potentiel chimique de H_2O dans le compartiment (2) :

$$\mu_2(T, P, x_{\text{eau}}) = \mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_{m, \text{eau}}^* \times (P_2 - P^\circ) + RT \ln(x_{\text{eau}})$$

À l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane :

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_{m, \text{eau}}^* \times (P_1 - P^\circ) = \mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_{m, \text{eau}}^* \times (P_2 - P^\circ) + RT \ln(x_{\text{eau}})$$

$$P_1 - P_2 = \frac{RT}{V_{m, \text{eau}}^*} \ln(x_{\text{eau}})$$

3 PTS

compartiment (1) : $\mu_1(T, P) = \mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_{m, \text{eau}}^* \times (P_1 - P^\circ)$ (0,5 pt)

compartiment (2) $\mu_2(T, P, x_{\text{eau}}) = \mu_{\text{eau}}^\circ(T) + V_{m, \text{eau}}^* \times (P_2 - P^\circ) + RT \ln(x_{\text{eau}})$ (1 pt)

Egalité des potentiels à l'équilibre (0,5 pt)

Etablissement de l'expression littérale (1 pt)

9. En précisant les hypothèses formulées, exprimer la pression osmotique à appliquer dans le cas du traitement d'une eau de mer, en fonction de R , T et des concentrations en quantités de matière, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, des ions sodium et des ions chlorure dans le compartiment (2), notées respectivement $[\text{Na}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$.

Dans le compartiment (2) : $x_{\text{eau}} = 1 - x(\text{Na}^+) - x(\text{Cl}^-)$

$$\text{D'où, } \Pi = P_2 - P_1 = -\frac{RT}{V_{m,\text{eau}}^*} \ln(1 - x(\text{Na}^+) - x(\text{Cl}^-))$$

Sous l'hypothèse d'une solution diluée en ions Na^+ et Cl^- (très discutable...) :

$$x(\text{Na}^+) + x(\text{Cl}^-) \ll 1 \text{ d'où, } \ln(1 - x(\text{Na}^+) - x(\text{Cl}^-)) \sim -(x(\text{Na}^+) + x(\text{Cl}^-))$$

$$\text{Ainsi, } \Pi = P_2 - P_1 = \frac{RT}{V_{m,\text{eau}}^*} (x(\text{Na}^+) + x(\text{Cl}^-))$$

Or, toujours sous l'hypothèse de solutions diluées, $V_{\text{solution}} \approx V_{\text{eau}}$, d'où : $\frac{x(\text{Na}^+)}{V_{m,\text{eau}}^*} = [\text{Na}^+]$ et de même pour l'ion chlorure Cl^- . Ainsi,

$$\Pi = P_2 - P_1 = RT \times ([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-])$$

2 PTS

$$\Pi = P_2 - P_1 = -(RT/(V_{m,\text{eau}}^*)) \ln(1 - x(\text{Na}^+) - x(\text{Cl}^-)) \quad (0,5 \text{ pt})$$

Hyp 1 : solution diluée en ions $x(\text{Na}^+) + x(\text{Cl}^-) \ll 1 \rightarrow$ DL d'ordre 1 (0,5 pt)

Hyp 2 : $V_{\text{solution}} \approx V_{\text{eau}}$, d'où : $(x(\text{Na}^+))/(V_{m,\text{eau}}^*) = [\text{Na}^+]$ (0,5 pt)

Conclusion $\Pi = RT \times ([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-])$ (0,5 pt)

10. Calculer la pression à appliquer pour effectuer le dessalement d'une eau de mer supposée contenir uniquement $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium. Commenter la valeur obtenue.

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,5989 \text{ mol/l}$$

Attention aux conversions d'unités : concentrations en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ pour exprimer la pression osmotique en Pa.

$$\Pi = 2,968 \times 10^6 \text{ Pa}$$

Conclusion : en pratique, il faut appliquer une pression double de cette valeur théorique donc pression de l'ordre de 60 bar. Pression aisément accessible en milieu industriel.

2 PTS

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,5989 \text{ mol/L} \quad (0,5 \text{ pt})$$

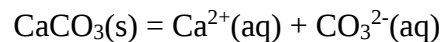
$$\Pi = 2,968 \times 10^6 \text{ Pa} \quad (0,5 \text{ pt})$$

Cl : P à appliquer double (60 bar) (0,5 pt). OK en milieu indus (0,5 pt)

B/ Contrôle de l'entartrage 14,5 pts

11. Calculer la solubilité s du carbonate de calcium dans l'eau pure à 298 K, en assimilant l'activité des ions en solution au rapport de leurs concentrations en quantité de matière sur une concentration de référence notée C° et prise égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On considère l'équilibre de solubilisation :



$$K_S = \frac{s^2}{(C^\circ)^2} \text{ D'où, } s = \sqrt{K_S}$$

Application numérique : $s = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($10^{-4,15}$)

1 PT

Poser l'équilibre de solubilisation + expression littérale de s (0,5 pt)

AN : $s = 7,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,5 pt)

12. Donner l'expression du quotient réactionnel associé à la dissolution du carbonate de calcium en fonction des coefficients d'activité (notés $\gamma(Ca^{2+})$ et $\gamma(CO_3^{2-})$) et des concentrations en quantité de matière des ions calcium et des ions carbonate.

$$Q_r = \frac{\gamma(Ca^{2+}) \times [Ca^{2+}] \times \gamma(CO_3^{2-}) \times [CO_3^{2-}]}{(C^\circ)^2}$$

0,5 PT

Expression littérale (0,5 pt)

13. Reprendre le calcul de la solubilité réalisé à la question Erreur ! Source du renvoi introuvable.. en tenant compte des coefficients d'activité. Conclure quant à l'intérêt d'utiliser les coefficients d'activité dans les études de solubilité dans l'eau de mer.

$$K_s = \frac{\gamma(Ca^{2+}) \times \gamma(CO_3^{2-}) \times s^2}{(C^\circ)^2}$$

D'où,

$$s = \frac{\sqrt{K_s \times (C^\circ)}}{\gamma(Ca^{2+}) \times \gamma(CO_3^{2-})}$$

Calcul de $\gamma(Ca^{2+}) = \gamma(CO_3^{2-}) = 0,1715$

Calcul de s : $s = 4,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L'écart avec la valeur précédemment calculée est conséquent (facteur 10). La prise en compte des coefficients d'activité dans cette étude est nécessaire. Ceci remet d'ailleurs en cause l'hypothèse de solution idéale diluée faite précédemment dans l'étude du phénomène d'osmose inverse.

2 PTS

Nouvelle expr littérale de K_s (0,5 pt)

AN : $s = 4,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1pt avec calcul coeff d'act)

Cl : pris en cpte des coeff d'act nécessaire. Solution non idéale (0,5 pt)

14. Justifier pourquoi l'ion carbonate CO_3^{2-} ne figure pas dans la composition de l'eau de mer présentée dans le Erreur ! Source du renvoi introuvable..

D'après le diagramme de prédominance en fonction du pH, l'espèce acido-basique qui prédomine à pH 8,1 est l'ion HCO_3^- . Les ions CO_3^{2-} existent mais en quantité négligeable devant celle des ions hydrogénocarbonate.

0,5 PT

diagramme de prédominance (0,5)

15. Expliquer qualitativement pourquoi la solubilité du carbonate de calcium augmente quand le pH diminue.

Option 1 : raisonnement basé sur la loi de modération des équilibres. Les ions CO_3^{2-} produits par l'équilibre de dissolution du carbonate de calcium sont consommés par l'équilibre acido-basique : $CO_3^{2-} + H_3O^+ = HCO_3^- + H_2O$ qui est déplacé dans le sens (1) quand le pH diminue. Ainsi pour s'opposer à la disparition des ions carbonate, l'équilibre de dissolution est déplacé dans le sens de la production de cet ion, c'est-à-dire vers une augmentation de la solubilité.

Option 2 : raisonnement basé sur comparaison Q_r et K° .

1 PT

Raisonnement basé sur les déplacements d'éq ou comparaison Q et K° (1 pt)

- 16. Établir la relation entre le produit de solubilité K_s du carbonate de calcium, les concentrations en quantité de matière des ions calcium $Ca^{2+}_{(aq)}$ et hydrogénocarbonate $HCO_{3(aq)}^-$ présents dans l'eau de mer et des constantes que vous préciserez.**

Hypothèse : à pH 8,1 seule l'espèce HCO_3^- prédomine dans le milieu.

$$\text{Ainsi, } \gamma(CO_3^{2-}) \times [CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \times \gamma(HCO_3^-) [HCO_3^-]}{\gamma(H_3O^+) [H_3O^+]}$$

D'où,

$$K_s = \frac{\gamma(Ca^{2+}) \times [Ca^{2+}]}{(C^\circ)^2} \times \frac{K_{a2} \times \gamma(HCO_3^-) [HCO_3^-]}{\gamma(H_3O^+) [H_3O^+]}$$

Tolérer si absence de coefficient d'activité pour H_3O^+ et HCO_3^-

2 PTS

Exprimer $a(CO_3^{2-})$ en fonction de K_{a2} , $a(H_3O^+)$ et $a(HCO_3^-)$ (1 pt)

Expr littérale finale (1 pt)

- 17. En déduire l'expression suivante du pH de précipitation :**

$$pH = \frac{2,545 \times \sqrt{I}}{1 + 1,45 \times \sqrt{I}} + pK_{a,2} - pK_s + p[Ca^{2+}] + p[HCO_3^-]$$

En partant de l'expression précédente :

$$[H_3O^+] = \frac{\gamma(Ca^{2+}) \times \gamma(CO_3^{2-}) \times [Ca^{2+}]}{(C^\circ)^2} \times \frac{K_{a2} \times [HCO_3^-]}{K_s}$$

Puis appliquer la fonction – log et la loi de Debye Hückel.

2 PTS

Exprimer $[H_3O^+]$ à partir de la relation précédente. (1 pt)

Puis appliquer la fonction – log et la loi de Debye Hückel. (1pt)

- 18. Déterminer le pH de précipitation du carbonate de calcium dans une eau de mer de salinité 35 g·L⁻¹**
1. Commenter le résultat obtenu.

$$[Ca^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HCO_3^-] = 2,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = 7,6 \text{ donc à } pH = 8,1$$

Les conditions limites de précipitation du carbonate de calcium sont atteintes.

1,5 PT

$pH = 7,6$ (1 pt) donc à $pH = 8,1$, donc conditions limites de précipitation du carbonate de calcium atteintes. (0,5 pt)

- 19. Décrire l'évolution du pH de précipitation quand les concentrations en quantité de matière des ions calcium $Ca^{2+}_{(aq)}$ et hydrogénocarbonate $HCO_{3(aq)}^-$ augmentent.**

D'après l'expression précédemment obtenue, quand les concentrations en ions Ca^{2+} et HCO_3^- diminuent, le pH de précipitation diminue également.

0,5 PT

Quand les concentrations en ions Ca^{2+} et HCO_3^- diminuent, le pH de précipitation diminue également. (0,5 pt)

- 20. Par exploitation de ce graphique et en précisant votre démarche, déterminer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de calcium $\Delta_{dissolution} H^\circ(CaCO_{3(s)})$.**

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_s) = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

$$\text{D'où, } \ln(K_s) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Si on formule l'hypothèse que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température (approximation d'Ellingham), alors le tracé de $\ln(K_s)$ en fonction de $1/T$ est une droite de pente $\frac{-\Delta_r H^\circ}{R}$.

D'après la régression linéaire présentée sur la figure :

$$\Delta_{\text{dissolution}} H^\circ(\text{CaCO}_{3(s)}) = -20\,343 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2 PTS

Etablir $\ln(K_s) = (-\Delta_r H^\circ)/RT + (\Delta_r S^\circ)/R$ (1pt)

Approx d'Ellingham donc pente = $(-\Delta_r H^\circ)/R$ (0,5 pt)

AN : $\Delta_r H^\circ = -20,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0,5 pt)

21. En déduire s'il est préférable d'effectuer le traitement anti-entartrage à basse ou à haute température.

La réaction de dissolution du carbonate de calcium est exothermique. Pour la favoriser, d'après la loi de Van't Hoff, il faut donc travailler à basse température. Ceci est intéressant du point de vue industriel car peu coûteux en énergie. (non exigé).

1,5 PT

Réaction de dissolution du carbonate de calcium est exothermique. (0,5 pt)

Loi de Van't Hoff. (0,5 pt)

Cl : travailler à basse température. (0,5 pt)

C/ De la mer jusqu'au verre du consommateur ... 10 pts

22. * On considère un consommateur qui place 4 glaçons dans un verre contenant 150 mL d'eau liquide. Par souci de simplification de la résolution, on considérera que le verre contenant l'eau liquide et les 4 glaçons est immédiatement placé dans un calorimètre adiabatique. Estimer la température finale de l'eau dans le verre. Les hypothèses formulées et les calculs d'ordre de grandeur seront clairement précisés.

Hypothèse 1 : toute la glace a fondu à l'état final et donc $T_{\text{finale}} > 0^\circ\text{C}$

Mise en équation :

$$\int_{T_{i,\text{ambient}}}^{T_f} ((m_{\text{eau liq}} + \mu) C_{\text{eau liq}} + m_{\text{verre}} C_{\text{verre}}) dT + \int_{T_{i,\text{glace}}}^{273} m_{\text{glace}} C_{\text{glace}} dT + m_{\text{glace}} \times L_{\text{fusion}} + \int_{273}^{T_f} m_{\text{glace}} C_{\text{eau liq}} dT = 0$$

$$T_f = \frac{((m_{\text{eau liq}} + \mu) \times C_{\text{eau liq}} + m_{\text{verre}} C_{\text{verre}}) \times T_{i,\text{ambient}} - m_{\text{glace}} C_{\text{glace}} \times (273 - T_{i,\text{glace}}) - m_{\text{glace}} \times L_{\text{fusion}} + m_{\text{glace}} C_{\text{eau liq}} \times 273}{(m_{\text{eau liq}} + \mu) \times C_{\text{eau liq}} + m_{\text{verre}} C_{\text{verre}} + m_{\text{glace}} C_{\text{eau liq}}}$$

→ en rouge les paramètres dont la valeur n'est pas donnée dans l'énoncé et pour lesquels le candidat doit prendre l'initiative de les estimer. Cf fichier excel de correction pour application numérique.

Exemples d'estimations plausibles :

- ✓ Volume d'eau liquide dans le verre : $\sim V_{\text{eau liq}} = 150 \text{ mL} \rightarrow m_{\text{eau liq}} \sim 150 \text{ g}$
- ✓ Volume d'un glaçon : $\frac{1}{2}$ sphère de diamètre $2r = 3 \text{ cm} \rightarrow \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 7 \text{ cm}^3$
4 glaçons dans le verre, densité de la glace ($<$ à celle de l'eau liquide) $\sim 0,9 \text{ g/cm}^3 \rightarrow m_{\text{glace}} \sim 25 \text{ g}$
- ✓ Verre de masse $m_{\text{verre}} \sim 200 \text{ g}$

Etat initial : $P=1 \text{ bar}$, $T_{\text{eau liq}} = T_{\text{verre}} = T_{\text{calorimètre}} = 20^\circ\text{C}$; $T_{\text{glace}} = -20^\circ\text{C}$

Etat final : $P=1 \text{ bar}$, $T_{\text{eau liq}} = T_{\text{verre}} = T_{\text{calorimètre}} = T_{\text{glace}} = T_f$ inconnue

On trouve avec ces paramètres : $T_f = 8^\circ\text{C}$

Hypothèse 2 : il reste des glaçons à l'état donc $T_f = 0^\circ\text{C}$. Il faut vérifier la masse de glace restant dans le verre pour valider cette hypothèse.

Mise en équation

$$\int_{T_{i, \text{ambient}}}^{273} ((m_{\text{eau liq}} + \mu) C_{\text{eau liq}} + m_{\text{verre}} C_{\text{verre}}) dT + \int_{T_{i, \text{glace}}}^{273} m_{\text{glace}} C_{\text{glace}} dT + m_{\text{glace fondue}} \times L_{\text{fusion}} = 0$$

$$m_{\text{glace fondue}} = \frac{-\int_{T_{i, \text{ambient}}}^{273} ((m_{\text{eau liq}} + \mu) C_{\text{eau liq}} + m_{\text{verre}} C_{\text{verre}}) dT - \int_{253}^{273} m_{\text{glace}} C_{\text{glace}} dT}{L_{\text{fusion}}}$$

→ en rouge les paramètres dont la valeur n'est pas donnée dans l'énoncé et pour lesquels le candidat doit prendre l'initiative de les estimer. Cf fichier excel de correction pour application numérique.

Exemples d'estimations plausibles :

- ✓ Volume d'eau liquide dans le verre : $\sim V_{\text{eau liq}} = 150 \text{ mL} \rightarrow m_{\text{eau liq}} \sim 150 \text{ g}$
- ✓ Volume d'un glaçon : $\frac{1}{2}$ sphère de diamètre $2r = 3 \text{ cm} \rightarrow \frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 7 \text{ cm}^3$
4 glaçons dans le verre, densité de la glace (< à celle de l'eau liquide) $\sim 0,9 \text{ g/cm}^3 \rightarrow m_{\text{glace}} \sim 25 \text{ g}$
- ✓ Verre de masse $m_{\text{verre}} \sim 200 \text{ g}$

Etat initial : $P=1 \text{ bar}$, $T_{\text{eau liq}} = T_{\text{verre}} = T_{\text{calorimètre}} = 20^\circ\text{C}$; $T_{\text{glace}} = -20^\circ\text{C}$

Etat final : $P=1 \text{ bar}$, $T_{\text{eau liq}} = T_{\text{verre}} = T_{\text{calorimètre}} = T_{\text{glace}} = 0^\circ\text{C}$

On trouve avec ces paramètres : $m_{\text{glace, fondue}} = 47 \text{ g}$

→ Hypothèse non vérifiée car $m_{\text{glace fondue}} > m_{\text{glace initiale}}$. Il faut formuler l'hypothèse 1.

10 PTS

Tâche ouverte évaluée par compétences en s'appuyant sur les observables et les indicateurs de niveau de maîtrise des tableaux ci-dessous

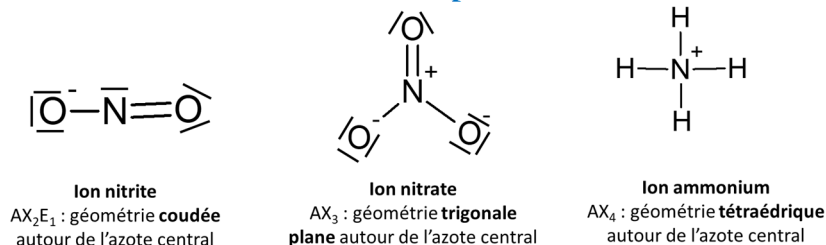
Compétence	Observables
S'approprier le problème	- Système thermodynamique considéré : adiabaticité, masse d'eau liquide, masse d'eau solide, calorimètre, pression, température initiale - Données disponibles utiles : capacités calorifiques, enthalpie massique de fusion, valeur en eau du calorimètre, densité de l'eau solide
Etablir une stratégie de résolution (Analyser)	- Bilan thermique - Résolution pour déterminer T_f, - Emission d'hypothèse(s) : (fonte partielle), fonte totale
Mettre en œuvre la stratégie (Réaliser)	- Ecriture correcte du bilan, - Réalisation efficace des bilans - Estimation des ordres de grandeur - Valeur de la température finale (et éventuelles valeurs intermédiaires)
Avoir un regard critique sur les résultats obtenus (Valider)	- Confirmation ou infirmation de l'hypothèse, - Regard critique sur la valeur de T_f obtenue
Communiquer	- Explicitation sommaire des étapes de raisonnement, - Utilisation d'un vocabulaire scientifique juste et rigoureux, - Ecritures cohérentes des valeurs numériques : nombre de chiffres significatifs et unité

Question 22 (10 points)	Maitrise insuffisante	Maitrise fragile	Maitrise satisfaisante	Maitrise très satisfaisante
S'approprier le problème <i>Coeff. 2</i>	Le candidat ne décrit pas correctement le système et n'extrait que peu d'informations utiles de l'énoncé	Le candidat initie une description du système et mobilise correctement des informations extraites de l'énoncé	Le candidat décrit le système de manière convenable et mobilise une grande partie des données utiles de l'énoncé	Le candidat décrit le système avec rigueur et mobilise les informations nécessaires à la résolution.
Etablir une stratégie de résolution (Analyser) <i>Coeff. 3</i>	Le candidat ne fait qu'engager la démarche de résolution ou avance dans une démarche ne répondant pas à la question	Le candidat initie la bonne démarche (hypothèse, estimation de la valeur d'un paramètre manquant ou bilan thermique)	Le candidat identifie (de manière explicite ou implicite) une stratégie de résolution adaptée incluant l'estimation des valeurs de plusieurs paramètres manquants.	Le candidat identifie (de manière explicite ou implicite) une stratégie de résolution complète et efficace (toutes les valeurs des paramètres manquants sont estimées).
Mettre en œuvre la stratégie (Réaliser) <i>Coeff. 4</i>	Le candidat ne parvient pas à effectuer les étapes de résolution ou les effectue en cumulant les erreurs	Le candidat effectue les premières étapes de la résolution ou davantage mais en commettant des erreurs	Le candidat avance dans la résolution de manière convenable en ne commettant que rarement des erreurs	Le candidat met en œuvre la démarche de résolution avec justesse et efficacité
Avoir un regard critique sur les résultats obtenus (Valider) <i>Coeff. 1</i>	Le candidat ne remet pas en cause les résultats qu'il obtient ou le fait de manière incohérente	Le candidat constate l'incohérence du (des) résultat(s) qu'il obtient	Le candidat s'assure de la cohérence du résultat obtenu au regard de la valeur obtenue ou de l'hypothèse réalisée.	Le candidat s'assure de la cohérence des résultats obtenus au regard de la valeur et des hypothèses menées, voire modifie les hypothèses en conséquence.
Communiquer <i>Coeff. 1</i>	Le candidat enchaîne les calculs sans rigueur et sans explicitation de la démarche	Le candidat effectue une résolution peu claire et difficile à suivre.	Le candidat explicite certaines étapes et utilise une communication scientifique (vocabulaire et écritures scientifiques) convenable	Le candidat explicite et rédige les étapes menées avec clarté et rigueur.

Partie 2 : Contrôle de la qualité de l'eau

A/ Diagramme potentiel – pH simplifié de l'élément azote 14,5 pts

23. Donner les formules de Lewis des ions nitrite, nitrate et ammonium. Dans chaque édifice, préciser la géométrie autour de l'atome d'azote central d'après la théorie VSEPR.



2 PTS

Ion nitrite (0,5 pt) : TOR Lewis + VSEPR

Ion nitrate (1pt) : TOR Lewis + VSEPR

Ion ammonium (0,5 pt) : TOR Lewis + VSEPR

24. Calculer le degré d'oxydation de l'élément azote dans les différentes espèces prises en compte pour établir ce diagramme.

Espèce	DO
NO	+II
HNO ₂	+ III
NO ₂ ⁻	+III
NO ₃ ⁻	+V

2 PTS

NO II (0,5 pt), HNO₂ III (0,5 pt), NO₂⁻ III (0,5 pt), NO₃⁻ V (0,5 pt)

25. Déterminer, en justifiant, les espèces chimiques majoritaires dans les domaines de stabilité numérotés (I) à (III) du diagramme.

(I) : NO₃⁻ (II) : NO (III) : NO₂⁻

Justification : DO croissant de bas en haut d'un diagramme E-pH, NO₂⁻ espèce acido-basique prédominante du couple HNO₂(aq)/NO₂⁻(aq) en milieu basique.

2 PTS

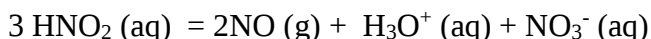
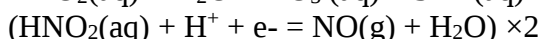
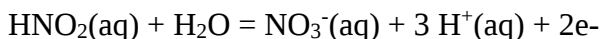
(I) : NO₃⁻ (II) : NO (III) : NO₂⁻ (1pt TOR)

Justification : DO croissant de bas en haut d'un diagramme E-pH (0,5 pt), NO₂⁻ espèce acido-basique prédominante du couple HNO₂(aq)/NO₂⁻(aq) en milieu basique. (0,5 pt)

26. Identifier l'espèce instable en solution aqueuse. Ecrire l'équation bilan de la réaction de disparition de cette espèce. Nommer ce type de réaction.

HNO₂ instable.

Réaction de dismutation :



2 PTS

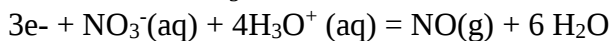
HNO₂ instable. (0,5pt)



Réaction de dismutation (0,5pt)

27. Déterminer les pentes des trois segments de droites du diagramme.

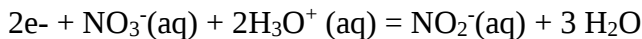
Limite I / II : NO_3^-/NO



$$E(I/II) = E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}) - 0,08\text{pH}$$

Conclusion : pente = -0,08

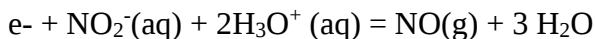
Limite I / III : $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$



$$E(I/III) = E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-) - 0,06\text{pH}$$

Conclusion : pente = -0,06

Limite III / II : NO_2^-/NO



$$E(III/II) = E^\circ(\text{NO}_2^- / \text{NO}) - 0,12\text{pH}$$

Conclusion : pente = -0,12

Justification par lecture graphique autorisée ???

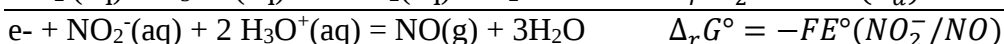
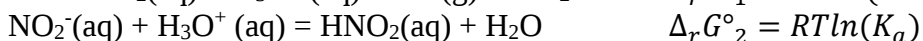
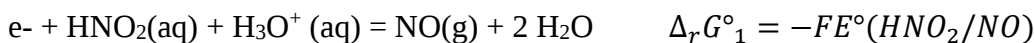
3 PTS

Limite I / II : NO_3^-/NO pente = -0,08 (0,5pt) + justification (0,5pt)

Limite I / III : $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ pente = -0,06 (0,5 pt) + justification (0,5pt)

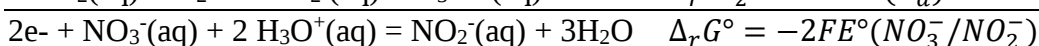
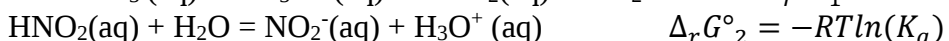
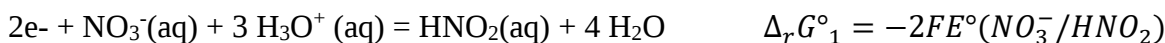
Limite III / II : NO_2^-/NO pente = -0,12 (0,5 pt) + justification (0,5 pt)

28. Calculer (sans utiliser le diagramme) les potentiels standard des couples $\text{NO}_2^- / \text{NO}$ et $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$. Vérifier la cohérence de ces résultats avec le diagramme.



$$E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = E^\circ(\text{HNO}_2/\text{NO}) + 0,06\text{p}K_a$$

$$E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = 1,188\text{V}$$



$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) - 0,03\text{p}K_a$$

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,841\text{V}$$

Remarque : suivant les combinaisons de couples choisies, les valeurs numériques peuvent varier légèrement. Par exemple si on choisit de calculer :

$$E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = 3E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}) - 2E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 1,198\text{V}$$

Au point d'intersection des trois droites : égalité des potentiels. On vérifie que la valeur du pH d'intersection (entre 5,7 et 6,0).

3,5 PTS

$E^\circ(\text{NO}_2^-/\text{NO}) = 1,188\text{V}$ avec justification (1,5 pt)

$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,841\text{V}$ avec justification (1,5 pt)

Vérifier le pH du point d'intersection (0,5pt)

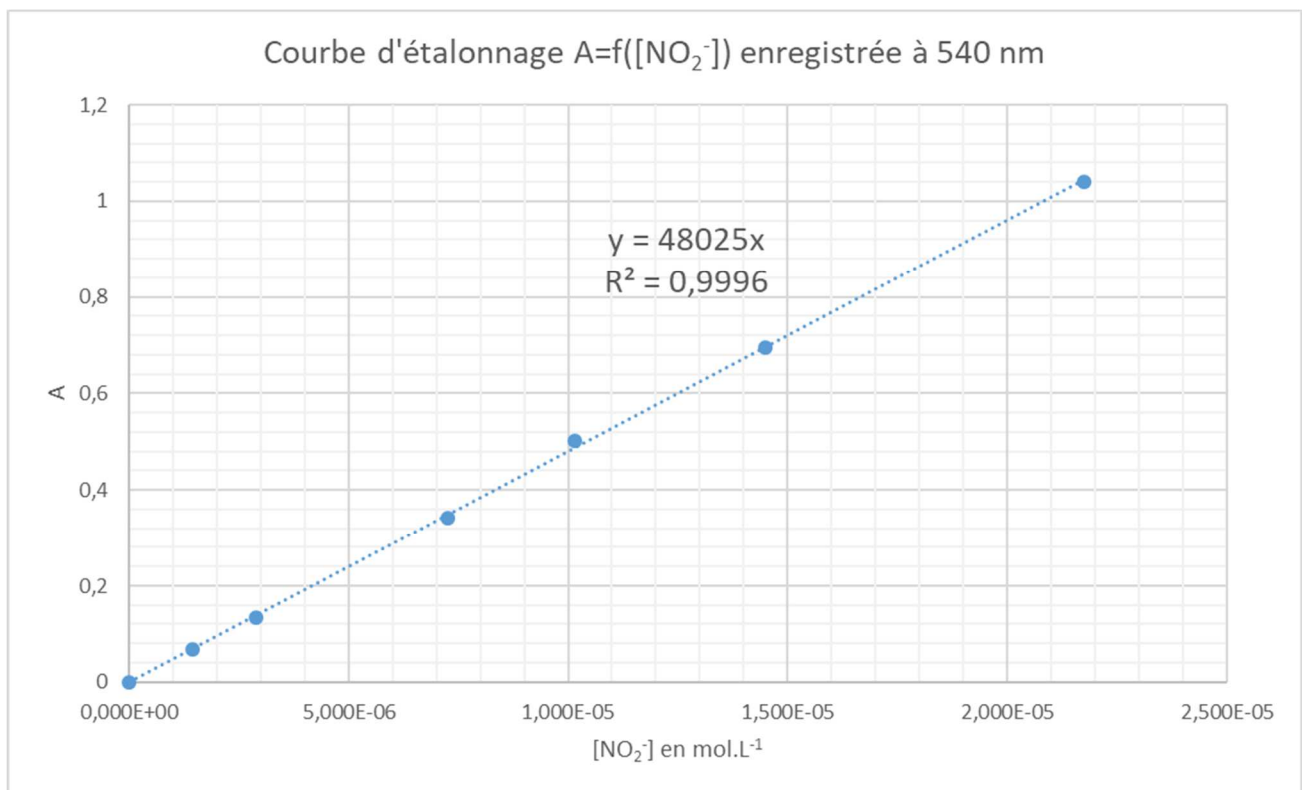
B/ Dosage des ions nitrates dans les eaux de consommation 6 pts

29. * Exploiter ces deux documents pour déterminer si l'échantillon d'eau analysé est potable à la fois au regard de la norme en ions nitrite et en ions nitrate.

- ✓ Calcul des concentrations des solutions étalon

Etalon	1	2	3	4	5	6
$[NO_2^-]$ en $mol \cdot L^{-1}$	$2,175 \times 10^{-5}$	$1,450 \times 10^{-5}$	$1,015 \times 10^{-5}$	$7,250 \times 10^{-6}$	$2,900 \times 10^{-6}$	$1,550 \times 10^{-6}$

- ✓ Tracé de la droite d'étalonnage (ou régression linéaire à la calculatrice avec équation et R^2 précisé).



- ✓ Dosage 1 : permet de conclure sur la concentration en nitrites.
- ✓ Dosage 2 : permet de conclure sur la concentration en nitrites totale et de remonter, connaissant la concentration en ions nitrite (dosage 1) à la concentration en nitrate selon :

$$C_0(NO_3^-) = C_{totale}(NO_2^-) - C_0(NO_2^-)$$

- ✓ Exploitation dosage 1 : $C_0(NO_2^-) = 20 \times \frac{A}{48025} = 2,26 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$
- ✓ Exploitation dosage 2 : $C_{totale}(NO_2^-) = 100 \times \frac{A}{48025} = 9,47 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$
- ✓ $C_0(NO_3^-) = 7,21 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$
- ✓ Conversion en concentrations massiques pour examiner le critère de potabilité :

$$C_m(NO_2^-) = C_0(NO_2^-) \times M(NO_2^-) = 10,4 mg \cdot L^{-1} > 3 mg \cdot L^{-1}$$

$$C_m(NO_3^-) = C_0(NO_3^-) \times M(NO_3^-) = 44,7 mg \cdot L^{-1} > 25 mg \cdot L^{-1}$$

Conclusion : l'échantillon ne respecte pas la valeur limite de qualité fixée par la réglementation ni en nitrite ni en nitrate. Eau non propre à la consommation.

6 PTS

Tâche ouverte évaluée par compétences en s'appuyant sur les observables et les indicateurs de niveau de maîtrise des tableaux ci-dessous

Compétence	Observables
S'approprier le problème	Le candidat mobilise : - La quantité de produit D est caractéristique de la quantité en ions nitrites dans l'échantillon. - Les absorbances des solutions étalons ; - Les mesures avant et après passage sur granules de cadmium - Les quotients de dilution - Les critères de potabilité
Etablir une stratégie de résolution (analyser)	Le candidat établit les étapes de raisonnement : - Tracer la courbe d'étalonnage ou établir son équation - Exploiter l'échantillon 1 pour déterminer les ions nitrite - Exploiter l'échantillon 2 pour déterminer les ions nitrate - Comparer aux critères de potabilité
Mettre en œuvre la stratégie (Réaliser)	- Tracé de la droite d'étalonnage ou expression de son équation. - Valeurs des concentrations en ions nitrite puis nitrate après dilution puis dans l'échantillon
Avoir un regard critique sur les résultats obtenus (Valider)	- Comparaison des valeurs calculées aux valeurs seuils - Conclusion de non potabilité
Communiquer	- Explicitation sommaire des étapes de raisonnement, - Utilisation d'un vocabulaire scientifique juste et rigoureux, - Ecritures cohérentes des valeurs numériques : nombre de chiffres significatifs et unité

Question 29 (6 points)	Maitrise insuffisante	Maitrise fragile	Maitrise satisfaisante	Maitrise très satisfaisante
S'approprier le problème <i>Coeff. 2</i>	Le candidat n'extrait que peu de données de l'énoncé et ne les mobilise pas	Le candidat mobilise quelques données de l'énoncé de manière pertinents OU en utilise beaucoup mais de manière parfois inadaptée	Le candidat mobilise la plupart des données de l'énoncé de manière adaptée	Le candidat mobilise toutes les données utiles de l'énoncé de manière adaptée
Etablir une stratégie de résolution (Analyser) <i>Coeff. 2</i>	Le candidat initie une résolution à partir des résultats expérimentaux (doc 2) sans stratégie	Le candidat identifie l'intérêt du dosage spectrophotométrique dans ce cas (doc 1 : quantité de l'espèce colorée dosée = quantité en ions nitrites)	Le candidat identifie le rôle de chaque dosage (doc 2) pour déterminer la concentration des deux ions (doc 1), par exemple sans mobiliser les critères de potabilité	Le candidat identifie (de manière explicite ou implicite) comment exploiter le dosage 1 puis le dosage 2 pour déterminer la concentration en ions et les comparer aux critères de potabilité
Mettre en œuvre la stratégie (Réaliser) <i>Coeff. 2</i>	Le candidat ne parvient pas à effectuer les étapes de résolution ou les effectue en cumulant les erreurs	Le candidat obtient la courbe d'étalonnage ou son équation	Le candidat obtient la valeur de la concentration en nitrites	Le candidat obtient les valeurs des deux concentrations attendues dans l'échantillon
Avoir un regard critique sur les résultats obtenus (Valider) <i>Coeff. 1</i>	Le candidat ne remet pas en cause les résultats qu'il obtient ou le fait de manière incohérente	Le candidat se limite à constater l'incohérence du (des) résultat(s) qu'il obtient (sans identifier de causes possibles pour cette incohérence)	Le candidat valide l'étalonnage OU exploite les critères de potabilité OU identifie des causes plausibles de non validation de sa propre démarche.	Le candidat s'assure de la cohérence des résultats obtenus à chaque étape (étalonnage et critères de potabilité)
Communiquer <i>Coeff. 1</i>	Le candidat enchaîne les calculs sans rigueur et sans explicitation de la démarche	Le candidat effectue une résolution peu claire et difficile à suivre.	Le candidat explicite certaines étapes et utilise une communication scientifique (vocabulaire et écritures scientifiques) convenable	Le candidat explicite et rédige les étapes menées avec clarté et rigueur.

C/ Effets néfastes des nitrites et des nitrates sur l'organisme : la méthémoglobinémie 27 pts

30. Définir les électrons de valence et indiquer leur nombre pour l'atome de fer.

Les électrons de valence d'un atome sont ceux occupant les sous-couches de nombre quantique principal n le plus élevé (ici $n = 4$) et ceux des sous couches incomplètes des couches de n plus faible : ce sont donc les 2 électrons de la sous-couche 4s et les 6 électrons de la sous-couche 3d, soit **8 électrons de valence**.

2 PTS

déf (0,5 + 1 pt) ; 6 e- de valence : 0,5 pt

31. En vous appuyant sur ce spectre RMN, montrer que la représentation de la Erreur ! Source du renvoi introuvable. ne rend pas compte de la structure réelle de la molécule de porphine.

Sur la représentation de la porphine, on n'observe aucune symétrie. On s'attend ainsi à ce que chaque proton donne son propre signal, soit **14 signaux** au total.

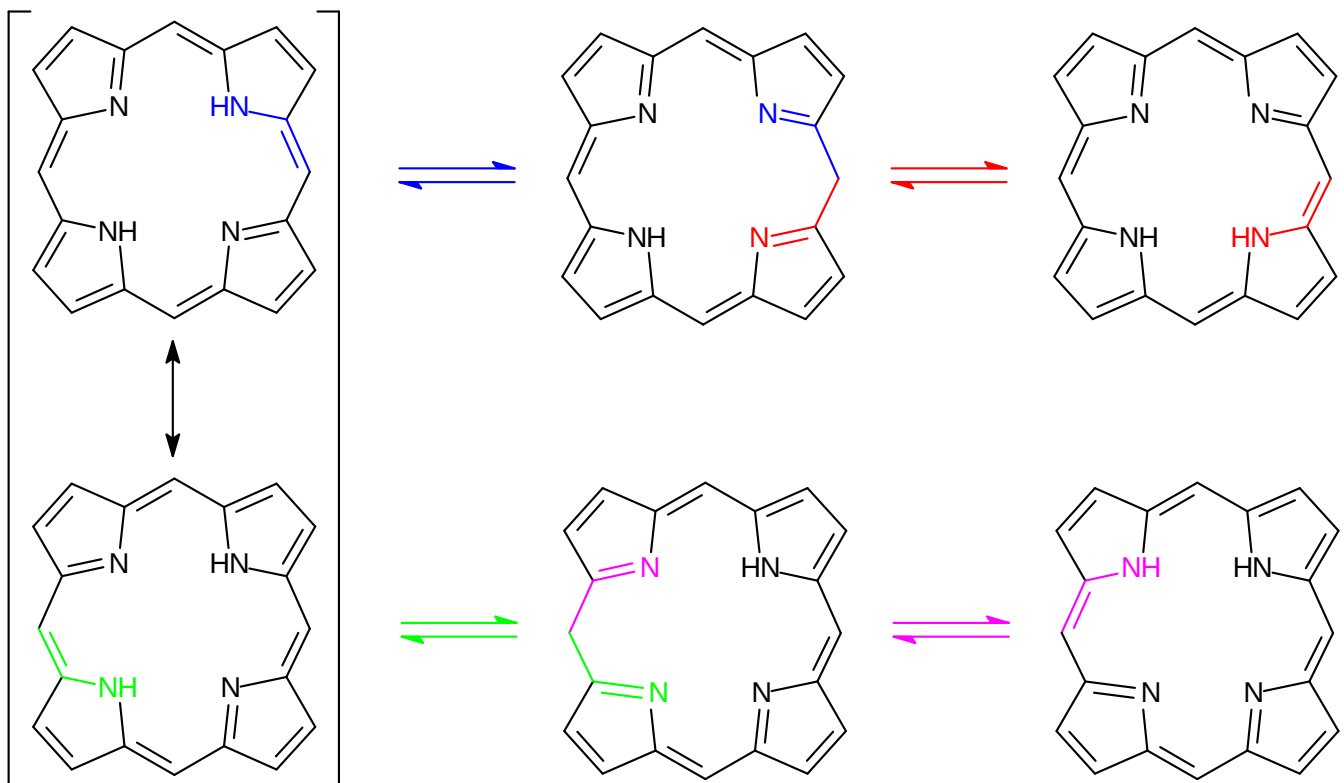
1 PT

Sur la représentation de la porphine, on n'observe aucune symétrie. (0,5 pt)

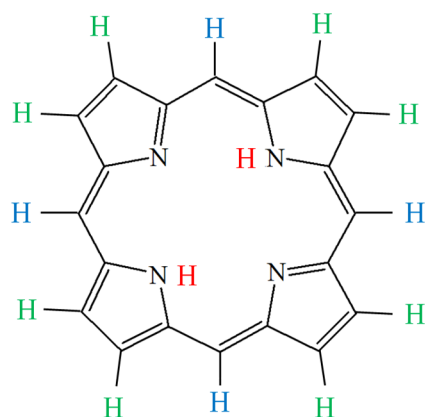
On s'attend ainsi à ce que chaque proton donne son propre signal, soit 14 signaux au total. (0,5 pt)

32. En s'appuyant sur cet équilibre de tautomérie imine – énamine, montrer que les quatre cycles pyrroliques de la molécule de porphine sont en réalité équivalents. Interpréter alors l'allure du spectre RMN du proton de la porphine. Attribuer les signaux aux protons portés par la molécule.

On peut écrire, entre autres, les équilibres de tautomérie (et la formule mésomère) suivants :



Les formes à la verticale l'une de l'autre sont équivalentes et montrent que les quatre cycles sont équivalents. Attributions :



Groupe	Intégration	Dpt Chimique (ppm)
H (red)	2	-2,6
H (blue)	4	7,8
H (green)	8	8,8

Le spectre RMN du proton de la porphyrine présente trois signaux : un singulet à 8,8 ppm (intégration : 8H), un singulet à 7,8 ppm (intégration : 4H) et un singulet à -2,6 ppm (intégration : 2H).

4 PTS

Démonstration d'équivalence à partir de formules mésomères (1pt)

Identification des groupes de protons équivalents (1,5 pt)

Attribution des déplacements chimiques (1,5 pt)

33. À très basse température, le spectre RMN du proton de la porphyrine comporte 4 signaux au lieu de trois à température ambiante. Proposer une explication à ce phénomène.

À très basse température, les équilibres de tautomérie ne peuvent plus avoir lieu et un signal se dédouble. On peut supposer qu'il s'agit de celui des protons portés par les azotes.

1 PT

À très basse température, les équilibres de tautomérie ne peuvent plus avoir lieu et un signal se dédouble.

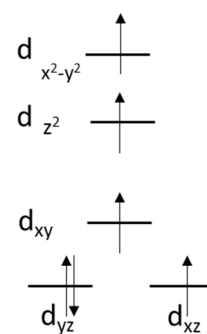
On peut supposer qu'il s'agit de celui des protons portés par les azotes.

34. Préciser le remplissage des niveaux d'énergie des orbitales d pour le complexe désoxy-hémoglobine de type $[\text{FeL}_5]^{2+}$.

Complexe désoxy-hémoglobine : complexe à champ faible ou haut spin.

$\text{Fe}^{2+} : 3d^6$

En respectant la règle de Hund, on propose le remplissage ci à droite, de configuration $(d_{yz}d_{xz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$



1,5 PT

Complexe désoxy-hémoglobine : complexe à champ faible ou haut spin. (0,5 pt)

$\text{Fe}^{2+} : 3d^6$ (0,5 pt)

$(d_{yz}d_{xz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ (0,5 pt)

35. Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe en justifiant votre réponse.

Présence d'électrons célibataires donc paramagnétique.

0,5 PT

Présence d'électrons célibataires donc paramagnétique.

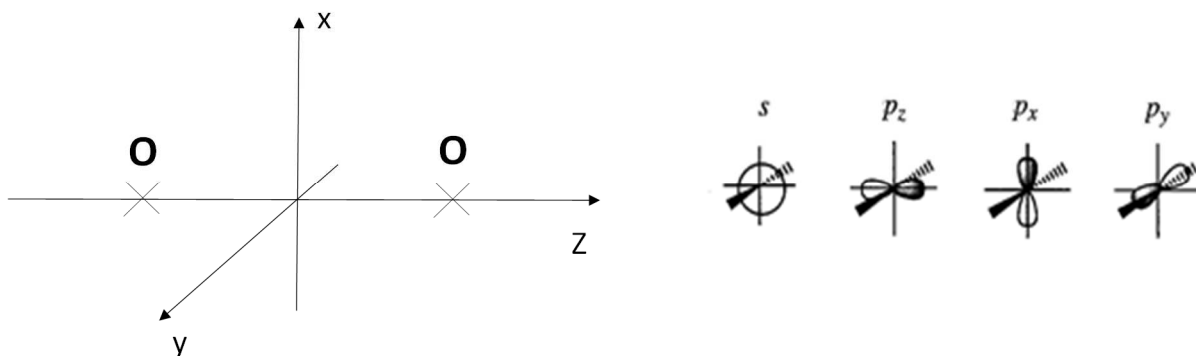
36. Donner les deux critères à respecter pour considérer l'interaction entre deux orbitales atomiques.

Seules des OA d'énergies proches et de recouvrement non nul peuvent interagir.

1 PT

Seules des OA d'énergies proches (0,5 pt) et de recouvrement non nul (0,5 pt) peuvent interagir

37. Appliquer ces critères au cas du dioxygène et identifier les interactions orbitales à considérer pour construire son diagramme d'orbitales moléculaires.



Etudions les propriétés de symétrie des 8 OA par rapport à 2 plans de symétrie de la molécule de dioxygène : le plan vertical xOz et le plan horizontal yOz :

	2s	2p _z	2p _x	2p _y
sym/ xOz	S	S	S	A
sym/ yOz	S	S	A	S

Des OA qui ne possèdent pas les mêmes propriétés de symétrie par rapport à l'ensemble des éléments de symétrie de l'édifice ont un recouvrement nul et ne peuvent pas interagir.

De plus, compte tenu des énergies précisées dans l'énoncé, les OA 2s et 2p_z sont trop éloignées en énergie pour interagir.

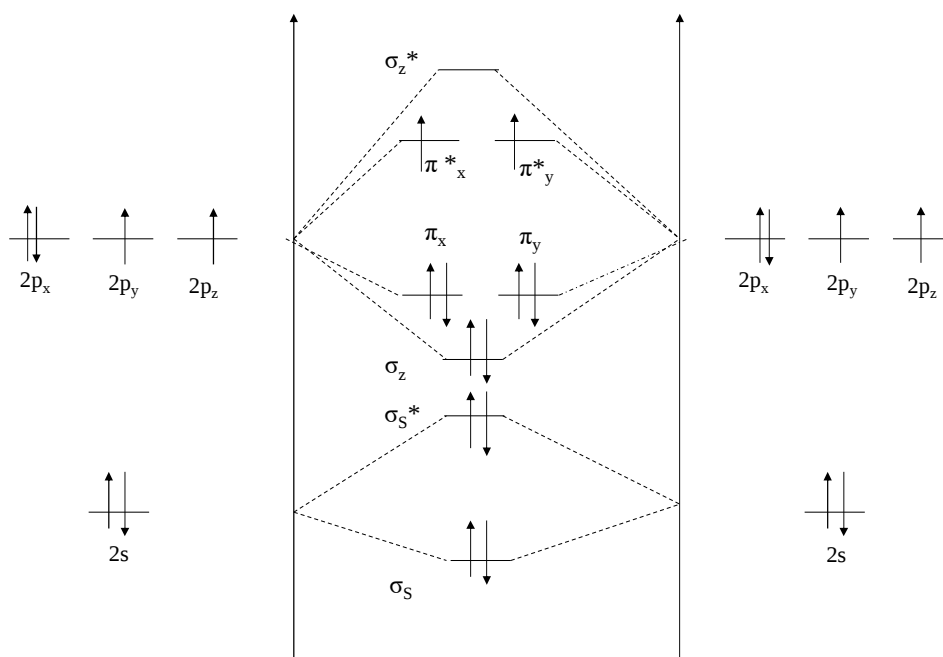
On en déduit qu'il faut prendre en compte :

- 1 interaction à 2 orbitales : 2s_O, qui donne naissance à 2 OM σ (recouvrement axial)
- 1 interaction à 2 orbitales : 2p_{zO}, qui donne naissance à 2 OM σ (recouvrement axial)
- 1 interaction à 2 orbitales : 2p_{xO} qui donne naissance à 2 OM π (recouvrement latéral)
- 1 interaction à 2 orbitales : 2p_{yO} qui donne naissance à 2 OM π (recouvrement latéral)

2,5 PTS

prop de sym/à 2 plans (1pt), critère énergétique (0,5 pt), cl avec liste des interactions (1 pt)

38. Tracer le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxygène. En déduire la configuration électronique de la molécule de dioxygène dans son état fondamental.

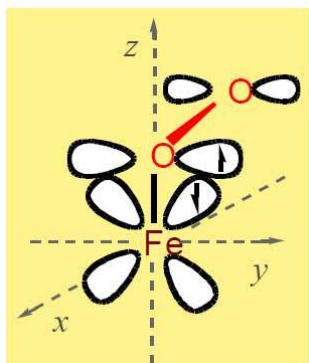


12 électrons de valence à placer dans ce diagramme donc :
 Configuration électronique : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x \pi_y)^4(\pi_x^* \pi_y^*)^2$

2,5 PTS

Tracé du diagramme d'OM (2 pt), config électronique (0,5 pt)

39. Représenter les orbitales Φ_1 et Φ_5 et préciser la nature du recouvrement mis en jeu.



Recouvrement latéral liant pour Φ_1 et anti-liant pour Φ_5

2,5 PTS

Représentation Φ_1 (1 pt), représentation Φ_2 (1 pt), nature du recouvrement (0,5 pt)

40. Le ligand O_2 est qualifié de π -accepteur dans l'oxy-hémoglobine. Définir ce terme puis préciser quelle(s) interaction(s) orbitale(s) présentées en Erreur ! Source du renvoi introuvable. illustre(nt) cet effet.

Un ligand est π -accepteur s'il possède une OM vacante (généralement sa BV) pouvant se recouvrir latéralement avec une OA d du centre métallique. C'est la rétro-donation : don d'un doublet d'électrons du métal vers le ligand. On peut ici envisager 2 interactions : les π^* avec la d_{xz} et avec la d_{yz} .

2 PTS

Définition ligand pi accepteur (1 pt) identification de l'interaction sur diagramme (1 pt)

41. Montrer que ces résultats de spectroscopie confirment le caractère π -accepteur du ligand dioxygène dans le complexe oxy-hémoglobine.

Le nombre d'onde s'exprime en fonction de la constante de force de la liaison selon la loi de Hooke :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec k, la constante de force de la liaison OO et μ la masse réduite.

On constate donc une diminution de la constante de force de la liaison OO dans le complexe oxy-hémoglobine, ce qui est cohérent avec le phénomène de rétrodonation (le ligand dioxygène récupère un électron dans une orbitale anti-liante, donc affaiblissement de la liaison OO).

2 PTS

Loi de Hooke (1 pt), diminution de la constante de force de la liaison OO dans le complexe oxy-hémoglobine (0,5 pt), cohérent avec rétrodonation (0,5 pt)

42. Justifier que la fixation du dioxygène permet à l'ion métallique de se rapprocher du plan formé par les atomes d'azote comme illustré en Erreur ! Source du renvoi introuvable.

D'après le modèle de Weiss, dans le complexe oxy-hémoglobine, l'ion Fer est au degré d'oxydation +III, on observe donc une diminution du rayon de l'ion Fer lors de sa liaison avec le dioxygène (passage du degré

d'oxydation +II au degré d'oxydation +III). Il devient ainsi suffisamment petit pour « tomber » dans la cavité de l'hème comme illustré en Figure 9.

1 PT

Passage du Fe(II) au Fe(III) -> diminution du rayon du Fer (0,5 pt)

Diminution du rayon du Fer -> "tombe" dans la cavité de l'hème (0,5 pt)

43. Émettre une hypothèse qui justifierait que le dioxygène ne puisse complexer la méthémoglobine.

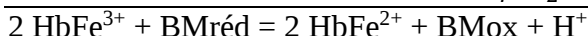
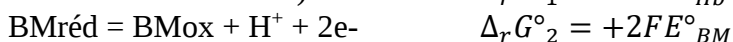
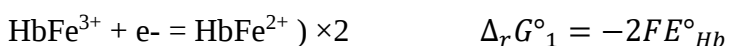
Pour expliquer le fait que O₂ ne réagit pas avec le Fe(III), on peut évoquer qualitativement les arguments suivants :

- des questions de potentiels redox (il faudrait passer au Fe(IV))
 - des arguments mettant en jeu la théorie HSAB: le ligand O₂ est mou et Fe(III) est dur
- ... accepter toutes réponses qui vous semblent cohérentes.

1 PT

Difficulté à passer au Fe(IV)

44. Vérifier l'efficacité de ce traitement en calculant la constante d'équilibre de la réaction mise en jeu (on se placera à 25°C en première approximation).



$$K^\circ = 10^{16} = 4,6 \times 10^{15}$$

La réaction peut être considérée comme quantitative. L'administration d'un traitement au bleu de méthylène permet donc de régénérer l'hémoglobine.

2,5 PTS

Identification et écriture de l'EB de la réaction rédox mise en jeu (0,5 pt)

Calcul de K° (1pt), AN K° = 10¹⁶ = 4,6×10¹⁵ (0,5 pt) conclusion (0,5 pt)

Partie 3 : Étude d'un micropolluant organique, le S-métolachlore

A/ Stéréochimie du métolachlore 7 pts

45. Définir les termes chiralité, stéréoisomères, énantiomères et diastéréoisomères.

Chiralité : non superposabilité à son image dans un miroir

Stéréoisomères : molécules de même formule développée mais de structure tridimensionnelle différentes

Enantiomères : molécules images l'une de l'autre dans un miroir

Diastéréoisomères : stéréoisomères non énantiomères

2 PTS

Chiralité : non superposabilité à son image dans un miroir (0,5 pt)

Stéréoisomères : molécules de même formule développée mais de structure tridimensionnelle différentes (0,5 pt)

Enantiomères : molécules images l'une de l'autre dans un miroir (0,5 pt)

Diastéréoisomères : stéréoisomères non énantiomères (0,5 pt)

46. Indiquer la relation de stéréoisomérisie existant entre les différents stéréoisomères.

Énantiomère entre 1 et 4, ainsi que 2 et 3.

Diastéréoisomérisie pour les quatre autres couples.

2 PTS

Énantiomérisie entre 1 et 4, ainsi que 2 et 3.

Diastéréoisomérisie pour les quatre autres couples. (-0,5 par erreur, 0 pour 3 erreurs ou plus)

47. Identifier, en justifiant la réponse, les stéréoisomères responsables de l'activité herbicide du métolachlore.

Carbone asymétriques doit être S avec ordre de priorité CIP $N > C-O > CH_3 > H$,

Donc $N > C-O > CH_3$ parcourus dans le sens trigo avec H derrière : les stéréoisomères 1 et 2 sont S et possèdent l'activité herbicide.

3 PTS

Carbone asymétrique doit être S (1 pt) avec ordre de priorité CIP $N > C-O > CH_3 > H$ (1 pt) . Activité herbicide pour les stéréoisomères 1 (0,5) et 2 (0,5).

B/ Synthèse du métolachlore racémique 17 pts

48. Donner un réactif permettant d'obtenir l'amide A par réaction avec l'aniline, préciser les conditions opératoires nécessaires pour la mettre en œuvre.

La formation de l'amide A à partir de l'aniline peut se faire avec un dérivé d'acide comme l'anhydride propanoïque ou le chlorure de propanoyle. Dans les deux cas, il faut un deuxième équivalent d'aniline pour neutraliser l'acide formé.

2 PTS

dérivé d'acide à 3 C dans la chaîne porteuse du $C=O$: anhydride propanoïque ou chlorure de propanoyle attendus, (1 pt).

Deuxième équivalent d'aniline pour neutraliser l'acide formé (1 pt)

Esters : 1 point au total si chauffage précisé, 0,5 pt au total sinon

49. Rappeler en 3 lignes maximum le principe de la spectroscopie infrarouge et indiquer comment utiliser cette technique d'analyse pour s'assurer de la transformation complète de l'aniline en A.

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption de ce rayonnement par les liaisons chimiques d'une molécule analysée, entraînant leur vibration. Les bandes d'absorption sont caractéristiques.

Ainsi la rupture de liaison(s) et la formation d'autre(s) au cours d'une transformation chimique peut être suivie ou vérifiée par spectroscopie infrarouge.

Dans le cas de la formation de A, la rupture d'une liaison N-H sera visible par perte d'une bande dans la zone des amines et la formation de la liaison C-N.

(accepter le décalage de la bande CO par rapport à celle du dérivé d'acide utilisée)

2 PTS

Absorption de rayonnement IR par les liaisons chimiques d'une molécule analysée, entraînant leur vibration. Les bandes d'absorption sont caractéristiques. (0,5 pt)

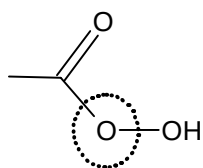
Repérage des liaisons rompue(s) et formée(s) au cours d'une transformation chimique peut être suivie ou vérifiée par spectroscopie infrarouge. (0,5 pt)

Dans le cas de la formation de A, la rupture d'une liaison N-H (0,5 pt) et la formation de la liaison C-N (0,5 pt) seront décelables

(accepter le décalage de la bande CO par rapport à celle du dérivé d'acide utilisée (1 pt))

50. L'acide métachloroperbenzoïque (mCPBA) utilisé pour transformer le propène en E est un peroxyacide. Représenter le groupe fonctionnel caractéristique de ce composé et indiquer l'atome électrophile mis en jeu dans cette réaction.

Groupe caractéristique d'un peroxyacide est :



1 PT

Groupe caractéristique (0,5 pt) pour le groupe ; oxygène électrophile (0,5 pt)

51. Ecrire le mécanisme de la transformation de F en G et justifier la régiosélectivité observée.

Substitution nucléophile d'ordre 2 lors de la première étape se fait par attaque de l'anion méthanolate sur l'atome de carbone le moins encombré de l'époxyde.

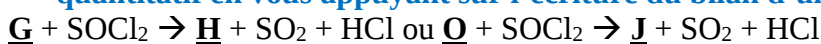
3 PTS

Substitution nucléophile d'ordre 2 (1 pt)

Départ flèche de DNL du méthanolate (0,5 pt), arrivée sur atome de carbone du cycle (0,5 pt)

Régio-(0,5 pt)-selectivité sur le carbone le moins encombré (0,5 pt)

52. Les réactions de formation de H à partir de G et de J à partir de l'acide chloroéthanoïque, mettant en jeu le chlorure de thionyle (SOCl₂), sont toutes deux quantitatives. Justifier ce caractère quantitatif en vous appuyant sur l'écriture du bilan d'une de ces deux réactions, au choix.



Les deux produits (chlorure d'hydrogène et dioxyde de soufre) sont gazeux et sortent du milieu réactionnel, ce qui entraîne la rupture d'équilibre et l'obtention de H (respectivement J) de manière quantitative.

1 PT

Formation de gaz à partir de réactifs en phase liquide (0,5 pt) rupture (*déplacement accepté ?*) d'équilibre (0,5 pt) rendant la transformation quantitative

53. Indiquer les précautions de stockage et de manipulation du chlorure de thionyle au laboratoire de chimie.

Les pictogrammes invitent à stocker le chlorure de thionyle dans une armoire ventilée prévue pour les produits corrosifs et minimisant l'humidité, (accepter qu'un candidat exploite la question précédente pour proposer le rangement avec les acides au vu des équations de la question précédente ?)

Les phrases H314 H331 H335 invitent respectivement au port de blouses et gants pour la première, de lunettes de sécurité pour la deuxième et au travail sous atmosphère ventilée (sorbonne) pour la troisième.

2 PTS

Armoire ventilée prévue pour les produits corrosifs (0,5 pt) (rangement avec les acides déduit de la question précédente accepté ?)

Port de blouses et gants H314 (0,5 pt), de lunettes de sécurité H331 (0,5 pt) pour la deuxième et au travail sous atmosphère ventilée (sorbonne) H335 (0,5 pt).

54. Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation du métolachlore K à partir de I et J.

Mécanisme en deux étapes : addition de l'amine sur la double liaison C=O puis élimination d'HCl.

3 PTS

Activation électrophile : Doublet non liant du O vers H⁺ (0,5 pt)

Addition amine sur C=O : flèche du doublet non liant de N vers C (0,5 pt) ; flèche du doublet π vers O (0,5 pt) ; Intermédiaire (0,5 pt),

élimination HCl : retour doublet (0,5 pt) ; flèche de liaison C-Cl vers Cl (0,5 pt) ;

55. Identifier, dans le schéma de synthèse (Erreur ! Source du renvoi introuvable.), l'étape responsable de l'obtention du métolachlore sous forme racémique.

La formation de l'époxyde se fait par positionnement équiprobable du peracide de part et d'autre du plan du propène, entraînant la formation du mélange racémique de l'époxyde F.

3 PTS

Positionnement équiprobable (1 pt) du péracide de chaque côté du plan du propène.

Les réactions qui suivent ne sont pas stéréosélectives (1 pt).

étape de formation de F qui est responsable de la formation du métolachlore racémique (1 pt)

C/ Application de la catalyse organométallique énantiosélective à la synthèse du S-métolachlore 10 pts

56. Calculer la proportion de stéréoisomère S dans le produit M et préciser les micropolluants évités dans les sols et nappes phréatiques grâce à cette stratégie de synthèse.

$x-y = 0,79$; $x+y = 1 \rightarrow x=0,895$ soit 89,5 % de S. Environ 40 % d'énantiomère R inactif et polluant est remplacé par l'énantiomère aux propriétés herbicides.

2 PTS

$x-y = 0,79$; $x+y = 1$ à $x=0,895$ soit 89,5 % de S (1 pt) . Environ 40 % d'énantiomère R inactif et polluant est remplacé par l'énantiomère aux propriétés herbicides (1 pt)

57. Sachant que la configuration électronique de l'iridium est $[\text{Xe}] 6s^2 5d^7$, justifier la capacité de l'iridium au degré (+I) du catalyseur de Crabtree à recevoir les deux électrons du dihydrogène.

Au degré I, l'Iridium possède 8 électrons de valence. Chaque ligand, par les doublets du phosphore ou de l'azote, amène 2 électrons à l'édifice, ce qui porte à 16 électrons le nombre d'électrons entourant le métal central. La géométrie plan carré permet d'accepter deux ligands supplémentaires. Le centre métallique peut donc encore en recevoir 2 pour saturer à 18 électrons la couche de valence.

3 PTS

Au degré I, l'Iridium possède 8 électrons de valence (0,5 pt). Deux électrons par ligand (1 pt), --> 16 électrons entourent le métal central dans le catalyseur (0,5 pt). La géométrie plan carré permet d'accepter deux ligands supplémentaires.(0,5 pt) Saturation de la couche de valence à 18 électrons (0,5 pt).

58. Dédurre du mécanisme l'équation de réaction traduisant le bilan du cycle catalytique.

Equation : L + $\text{H}_2 \rightarrow \underline{\text{M}}$

1 PT

$\text{L} + \text{H}_2 \rightarrow \text{M}$ (1 pt TOR)

59. Identifier dans le cycle une addition oxydante et une élimination réductrice.

L'étape 1 est une addition oxydante ; 2 (ou 3) une élimination réductrice.

1 PT

L'étape n° 1 est une addition oxydante (0,5 pt), l'étape n° 2 (ou 3) une élimination réductrice (0,5 pt)

60. Déterminer la masse d'intermédiaire M produite par heure en utilisant un gramme de précurseur de Crabtree. Commenter le résultat.

Masse molaire du composé M : $M(\underline{\text{M}}) = M(\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}) = 156 + 21 + 16 + 14 = 207 \text{ g.mol}^{-1}$. Masse $m(\underline{\text{M}})$ d'énantiomère (S) obtenue : $m(\underline{\text{M}}) = 1/805 * 0,895 * 2.10^6 * 207 = 4,60.10^5 \text{ g}$. Un gramme de catalyseur permet de former 460 kg environ d'énantiomères S par heure. Une faible masse de catalyseur mobilisé permet de produire une grande masse de produit (et remplace de 40 % d'énantiomère d'inactif par l'énantiomère herbicide)

3 PTS

Masse molaire 207 g/mol (1 pt), Utilisation de la fréquence de cycles (0,5 pt)

prise en compte du rendement (0,5) prise en compte de la proportion de l'énantiomère (S) (0,5 pt)

$m(\underline{\text{M}}) = 1/805 * 0,895 * 2.10^6 * 207 = 4,60.10^5 \text{ g} = 460 \text{ kg}$ (1 pt)

Commentaire : peu de catalyseur permet de former une grand masse d'herbicide (0,5 pt) avec un bon excès énantiomérique (et limiter l'épandage de 40% d'énantiomères inactif.)