

SESSION 2021

AGRÉGATION CONCOURS EXTERNE

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : PHYSIQUE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Tournez la page S.V.P.

A

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500A	102	0386

Eau propre et assainissement

La thématique de l'eau propre et l'assainissement est l'objectif n° 6 des 17 Objectifs de Développement Durable (ODD) adoptés en 2015 par l'Assemblée générale des Nations Unies. Son intitulé complet est : « Garantir l'accès de tous à l'eau et à l'assainissement et assurer une gestion durable des ressources en eau ».

Des études récentes estiment que 40% de la population mondiale fait face à l'heure actuelle à des pénuries d'eau potable. En 2040, l'UNICEF prévoit qu'un enfant sur quatre vivra dans des zones où les ressources en eau seront très limitées.

Ces statistiques démontrent que les sources d'eau potable telles que les précipitations, la fonte des neiges et les eaux de ruissellement capturées dans les lacs, les rivières et les aquifères ne sont plus suffisantes (pollution, sécheresse...) pour répondre aux besoins humains toujours croissants du fait du développement démographique. Des procédés alternatifs de dessalement de l'eau de mer sont ainsi mis en œuvre : l'exemple de l'osmose inverse sera étudié dans la première partie de ce problème.

Une des cibles de résultat de l'ODD 6 est d'améliorer la qualité de l'eau en réduisant la pollution, en éliminant l'immersion de déchets et en réduisant les émissions de produits chimiques et de matières dangereuses. En Europe, une série d'indicateurs a été retenue pour contrôler la qualité de l'eau dont le dosage des ions nitrite et nitrate dans les eaux souterraines, qui sera étudié dans la deuxième partie de ce problème.

Enfin, la troisième partie de ce sujet se concentre sur la question des micropolluants, substances minérales ou organiques, d'origine naturelle ou de synthèse, susceptibles d'être disséminées dans les sols et les nappes phréatiques. On trouve parmi elles des pesticides, des résidus médicamenteux, ou encore des hydrocarbures. L'amélioration de la synthèse d'un pesticide sera plus précisément abordée.

Les différentes parties et sous-parties de cette épreuve sont indépendantes.

Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis. Le manque de soin, les fautes d'orthographe ou de syntaxe seront sanctionnés.

La résolution des questions portant un astérisque () après leur numéro nécessite des prises d'initiative de la part des candidats. Dans ces questions, toute démarche correctement engagée, même si elle n'est pas aboutie, sera valorisée.*

Données :

Extrait du tableau périodique

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Notations

$$pX = -\log(X)$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Constantes

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V à } T = 298 \text{ K}$$

$$\text{Constante des gaz parfaits : } R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\text{Constante de Faraday : } F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masses molaires atomiques en g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

	H	C	N	O	Na	S	Cl	K
M	1,01	12,01	14,01	16,00	22,99	32,07	35,45	39,10

$$\text{Masse molaire moléculaire du précurseur de Crabtree : } 805 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Conductivités molaires équivalentes } \lambda^{\circ} \text{ à dilution infinie (en mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}) \text{ à } T = 288 \text{ K :}$$

$$\text{Cl}^{-}(\text{aq}) : 6,85 \quad \text{K}^{+}(\text{aq}) : 6,60$$

Données thermodynamiques à $T = 298\text{ K}$

- Produit de solubilité : $pK_s(\text{CaCO}_{3(s)}) = 8,3$

- Constantes d'acidité :

$$pK_{a1}(\text{CO}_{2(aq)}/\text{HCO}_3^-(aq)) = 6,4$$

$$pK_{a2}(\text{HCO}_3^-(aq)/\text{CO}_3^{2-}(aq)) = 10,3$$

$$pK_a(\text{HNO}_{2(aq)}/\text{NO}_2^-(aq)) = 3,3$$

L'acide sulfurique H_2SO_4 sera considéré, en première approximation, comme un diacide fort.

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort en solution aqueuse.

- Capacités calorifiques massiques :

$$C_{\text{H}_2\text{O},\text{liquide}} = 4,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad C_{\text{H}_2\text{O},\text{solide}} = 2,0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad C_{\text{verre}} = 0,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

- Enthalpie massique de fusion de l'eau : $\Delta_{\text{fusion}}H(\text{H}_2\text{O}) = 333 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

- Valeur en eau moyenne d'un calorimètre : $\mu = 15 \text{ g}$

- Masse volumique de l'eau solide : $\rho_{\text{H}_2\text{O},\text{solide}} = 0,9 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

- Potentiels standard à pH = 0 :

$$E^\circ(\text{NO}_3^-(aq)/\text{HNO}_{2(aq)}) = 0,94 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{HNO}_{2(aq)}/\text{NO}_{(g)}) = 0,99 \text{ V}$$

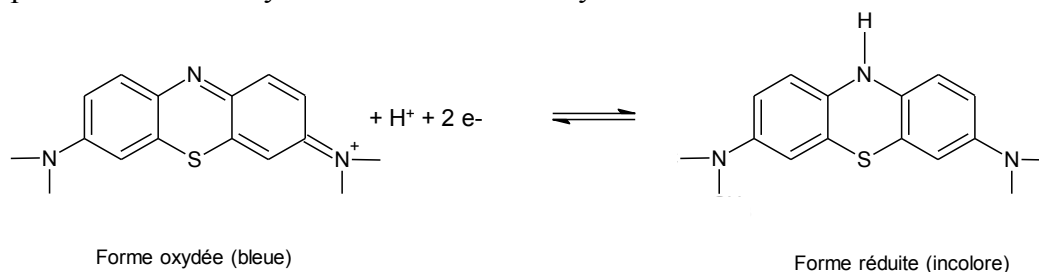
$$E^\circ(\text{NO}_3^-(aq)/\text{NO}_{(g)}) = 0,96 \text{ V}$$

- Potentiels standard apparents à pH sanguin :

Couple de l'hémoglobine (HbFe^{2+}) et de la méthémoglobine (HbFe^{3+})

$$E^\circ_{\text{app}}(\text{HbFe}^{3+}/\text{HbFe}^{2+}) = 0,55 \text{ V}$$

Couple du bleu de méthylène dont les formes oxydée et réduite sont :



$$E^\circ_{\text{app}}(\text{forme oxydée/forme réduite}) = 0,08 \text{ V}$$

Partie 1 : Dessalement de l'eau de mer

Face au développement démographique et à la concentration de la population mondiale dans des mégapoles dont plus de la moitié sont réparties en zones côtières, le recours au dessalement de l'eau de mer comme source d'eau potable s'est fortement développé ces dernières années. Ainsi, 16 000 installations en fonctionnement dont 69 % s'appuyant sur la technologie d'osmose inverse étaient recensées à l'échelle mondiale en 2019.

A/ Le phénomène d'osmose inverse

L'eau de mer contient de nombreuses espèces dissoutes, la majorité d'entre elles sont des ions. On définit la salinité comme la masse totale d'espèces ioniques dissoutes dans un litre d'eau de mer. Le Tableau 1 présente les principales espèces ioniques contenues dans un échantillon d'eau de mer de salinité égale à $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

<i>Ions</i>	<i>Concentration en masse (en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>	<i>Concentration en quantité de matière (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)</i>
Na^+	11	0,46
Mg^{2+}	1,3	$5,2 \times 10^{-2}$
Ca^{2+}	0,40	$1,0 \times 10^{-2}$
K^+	0,38	$9,7 \times 10^{-3}$
Sr^{2+}	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$
Cl^-	19	0,54
SO_4^{2-}	2,7	$2,8 \times 10^{-2}$
HCO_3^-	0,14	$2,3 \times 10^{-3}$
Br^-	$6,5 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-4}$
F^-	$1,0 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-5}$

Tableau 1 : Constituants majeurs d'un échantillon d'eau de mer

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

Depuis 1978, la salinité est officiellement mesurée à partir de la conductivité électrique de l'eau. La salinité S d'un échantillon d'eau est donnée par la relation

$$S = \frac{\sigma}{\sigma_{\text{ref}}} \times S_{\text{ref}},$$

où σ est la conductivité électrique de cet échantillon à 288 K et à la pression atmosphérique, σ_{ref} est la conductivité d'une solution de référence de chlorure de potassium dans laquelle la fraction massique en KCl vaut 0,0324356 dans les mêmes conditions de température et de pression et dont la salinité vaut $S_{\text{ref}} = 35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

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.
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.
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.

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant i dans un mélange s'exprime selon

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T) + V_{m,i}^* \times (P - P^\circ) + RT \ln(x_i),$$

où T est la température, P la pression, $V_{m,i}^*$ le volume molaire du constituant i pur et x_i la fraction molaire du constituant i dans le mélange.

6. Nommer et expliquer précisément la signification du terme $\mu_i^\circ(T)$.
7. Donner l'expression du potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée, à la température T et la pression P , noté $\mu^*(T, P)$.

L'osmose est un phénomène de diffusion de matière à travers une membrane semi-perméable. La Figure 1 (a) met en évidence le phénomène d'osmose : une membrane semi-perméable, laissant passer l'eau mais pas les solutés, divise un récipient en deux compartiments. Dans le compartiment (1), on verse de l'eau pure, dans le compartiment (2) une solution de chlorure de sodium. Les niveaux sont identiques dans les deux compartiments à l'état initial. On observe alors une évolution du système : l'eau circule du compartiment (1) vers le compartiment (2).

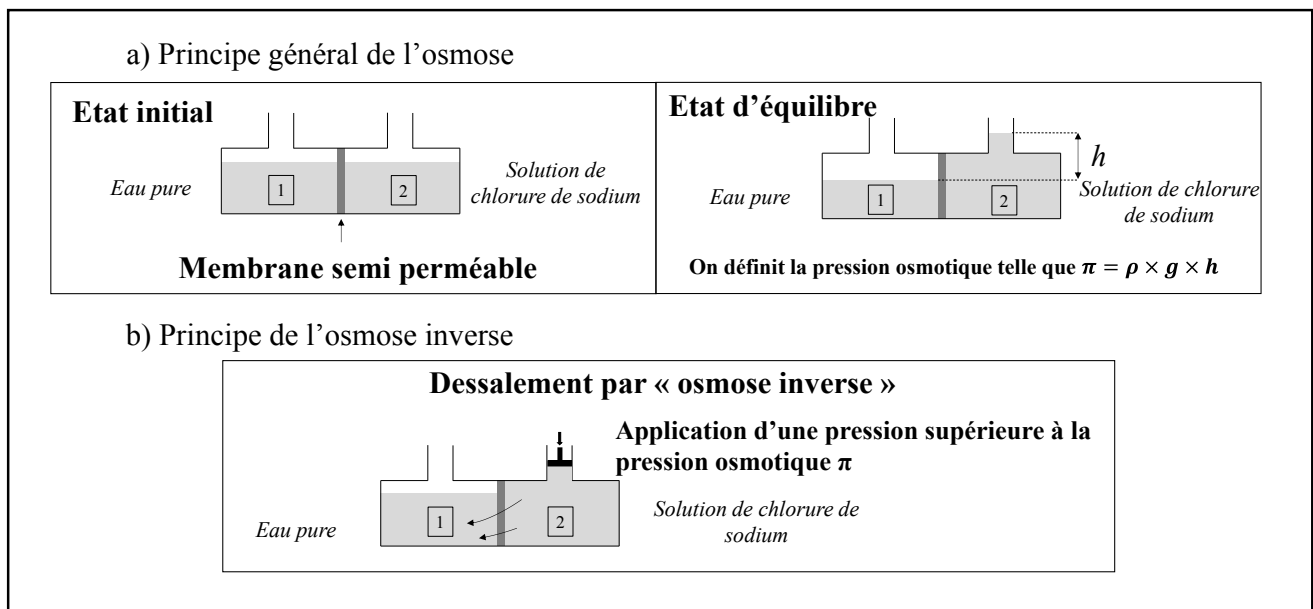


Figure 1 : Principe de l'osmose (a) et de l'osmose inverse (b)¹

¹ ROVEL, Jean-Marie. Dessalement de l'eau de mer. *Techniques de l'ingénieur* [W 5700] Technologies de l'eau (2010)

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

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

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

La pression osmotique, notée π , représente la surpression qu'il faut appliquer pour retrouver la même hauteur dans les deux compartiments (Figure 1 où ρ représente la masse volumique de la solution de chlorure de sodium, g la norme du champ de pesanteur terrestre et h la différence de niveaux), soit

$$\pi = P_2 - P_1.$$

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 quantité de matière, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, des ions sodium et des ions chlorure dans le compartiment (2), notées respectivement $[Na^+]$ et $[Cl^-]$.

S'il est possible d'appliquer une pression sur le compartiment (2) supérieure à la pression osmotique π , on observe la circulation de l'eau en sens inverse, les ions restent bloqués dans le compartiment (2), comme illustré en Figure 1 (b). On peut même concentrer la solution (2) au-delà de sa concentration initiale et obtenir une quantité d'eau douce dans le compartiment (1) supérieure à celle versée au début de l'expérience. C'est l'osmose inverse. En pratique, pour que le phénomène d'osmose inverse se produise dans de bonnes conditions économiques (optimum débit spécifique/ énergie consommée), il faut que la pression appliquée soit d'environ deux fois celle de la pression osmotique.

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.

B/ Contrôle de l'entartrage

En dehors des ions sodium et des ions chlorure, on note la présence d'ions hydrogénocarbonate $HCO_{3(aq)}^-$ et d'ions calcium $Ca_{(aq)}^{2+}$ dans l'eau de mer. Ces ions sont des sources potentielles d'entartrage de la membrane d'osmose inverse par la précipitation de carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$. L'objectif de cette partie est de justifier les conditions industrielles employées pour éviter la précipitation du carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ en étudiant l'influence de deux paramètres : le pH de l'eau traitée et sa température.

On considère que le pH de l'eau de mer vaut 8,1 pour une température de 25°C .

L'objectif des questions 11 à 13 est de déterminer si l'utilisation de coefficients d'activité, pour calculer les solubilités dans l'eau de mer, est nécessaire, compte tenu de sa salinité. Pour cela, on néglige dans un premier temps les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate $CO_{3(aq)}^{2-}$.

- 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 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'activité, notée $a(i)$, d'un ion i en solution est définie par :

$$a(i) = \gamma(i) \times \frac{[i]}{C^\circ},$$

où $\gamma(i)$ est le coefficient d'activité de l'ion i , de concentration en quantité de matière $[i]$.

- 12.** Donner l'expression du quotient réactionnel associé à la dissolution du carbonate de calcium en fonction des coefficients d'activité (notés $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ et $\gamma(\text{CO}_3^{2-})$) et des concentrations en quantité de matière des ions calcium et des ions carbonate.

Le coefficient d'activité $\gamma(i)$ d'un ion i de charge z_i peut s'exprimer en fonction de la force ionique I du milieu selon la Loi de Debye Hückel

$$\log(\gamma(i)) = \frac{-0,509 \times z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + 1,45 \times \sqrt{I}},$$

dans laquelle I représente la force ionique qui s'exprime selon :

$$I = \frac{1}{2} \times \sum_i [i] \times z_i^2$$

Dans le cas d'une eau de mer de salinité $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, la force ionique vaut : $I = 0,684 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- 13.** Reprendre le calcul de la solubilité réalisé à la question **11.** 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.
- 14.** Justifier pourquoi l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ ne figure pas dans la composition de l'eau de mer présentée dans le Tableau 1.

Dans les questions qui suivent, les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate sont prises en compte.

- 15.** Expliquer qualitativement l'augmentation de la solubilité du carbonate de calcium lorsque le pH diminue.
- 16.** Établir la relation entre le produit de solubilité K_s du carbonate de calcium, les concentrations en quantité de matière des ions calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ présents dans l'eau de mer et des constantes que vous préciserez.
- 17.** En déduire l'expression suivante du pH de précipitation :

$$\text{pH} = \frac{2,545 \times \sqrt{I}}{1 + 1,45 \times \sqrt{I}} + \text{p}K_{a,2} - \text{p}K_s + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{HCO}_3^-]$$

- 18.** Déterminer le pH de précipitation du carbonate de calcium dans une eau de mer de salinité $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Commenter le résultat obtenu.
- 19.** Décrire l'évolution du pH de précipitation quand les concentrations en quantité de matière des ions calcium $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ et hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ augmentent.

Pour éviter ces problèmes de précipitation et donc d'entartrage des membranes d'osmose inverse, un des traitements anti-entartrage proposé par les industriels consiste à traiter l'eau de mer, avant son passage sur les membranes d'osmose inverse, à l'acide sulfurique.

La température de l'eau de mer traitée est également un paramètre important dans le traitement anti-entartrage. On s'intéressera uniquement à l'influence de la température sur le produit de solubilité K_S en étudiant la Figure 2.

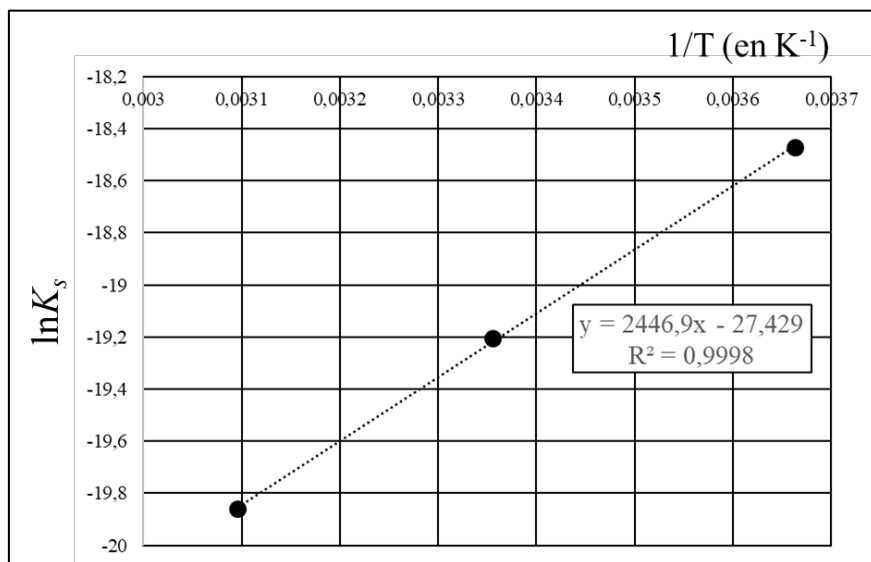


Figure 2 : Tracé de $\ln(K_S)$ en fonction de $1/T$, en K^{-1}
(dans le cadre de l'approximation d'Ellingham)

20. Par exploitation de ce graphique et en précisant votre démarche, déterminer l'enthalpie standard de dissolution du carbonate de calcium $\Delta_{dissolution} H^\circ(CaCO_{3(s)})$.
21. En déduire s'il est préférable d'effectuer le traitement anti-entartrage à basse ou à haute température.

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

Une fois l'eau de mer dessalée par passage sur les membranes d'osmose inverse, un post-traitement de re-minéralisation de l'eau produite (principalement au magnésium) est effectué afin que cette eau soit propre à la consommation.

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.

Partie 2 : Contrôle de la qualité de l'eau

Les bactéries vivant dans les sols ou dans l'eau assimilent l'azote atmosphérique $N_{2(g)}$ et le transforment en ions ammonium NH_4^+ .

Les ions ammonium NH_4^+ ainsi formés, et présents dans l'eau et le sol, peuvent être oxydés en ions nitrite NO_2^- par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en ions nitrate NO_3^- par les bactéries du genre *Nitrobacter*. Les ions nitrite et nitrate solubles dans l'eau migrent aisément dans la nappe phréatique et donc dans les eaux de consommation. On s'intéresse dans cette partie à la stabilité de ces ions en solution aqueuse, à leur dosage et à leur toxicité dans l'organisme.

A/ Diagramme potentiel – pH simplifié de l'élément azote

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.

On donne en Figure 3 le diagramme E -pH simplifié de l'élément azote à 25°C. Il est tracé avec les conventions suivantes :

- La concentration en quantité de matière de chaque espèce dissoute contenant l'élément azote dans la phase aqueuse est égale à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- La pression partielle des gaz est égale à 1 bar.
- On ne considère que les espèces chimiques suivantes : ions nitrate NO_3^- , acide nitreux HNO_2 , ions nitrite NO_2^- et monoxyde d'azote gazeux NO .

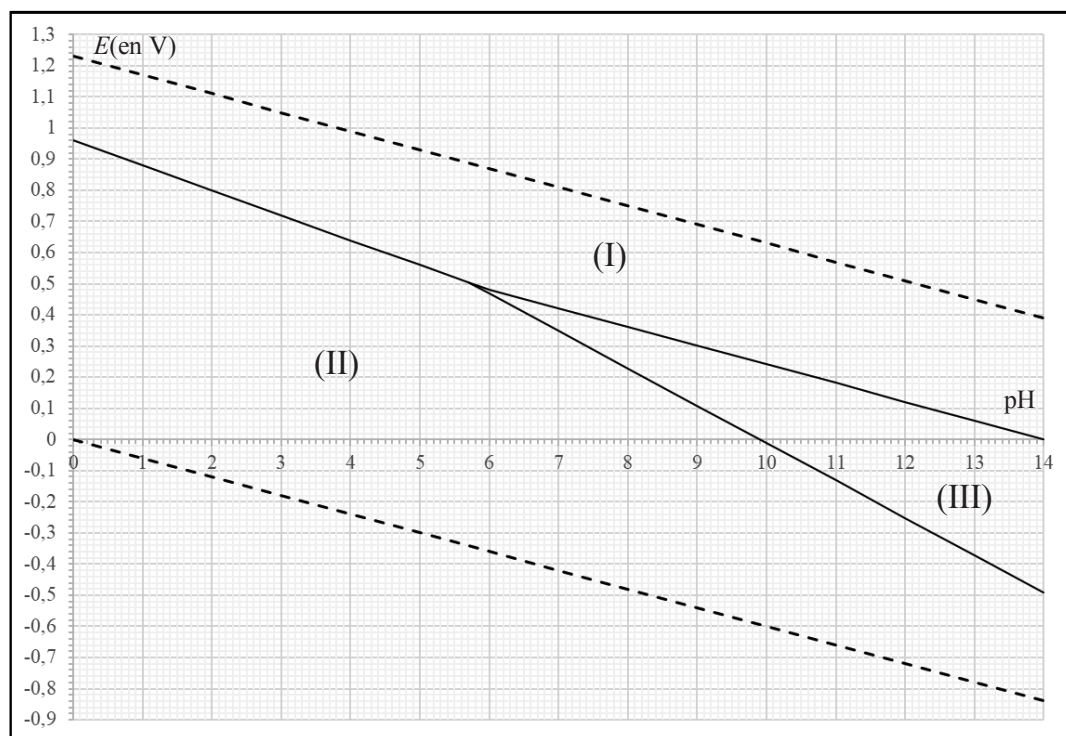


Figure 3 : Diagramme E – pH simplifié de l'élément azote. Les droites en pointillés correspondent au domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

24. Calculer le degré d'oxydation de l'élément azote dans les différentes espèces prises en compte pour établir ce diagramme.
25. Déterminer, en justifiant, les espèces chimiques majoritaires dans les domaines de stabilité numérotés (I) à (III) du diagramme.
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.
27. Déterminer les pentes des trois segments de droites du diagramme.
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.

B/ Dosage des ions nitrate dans les eaux de consommation

En trop forte quantité, les ions nitrite NO_2^- et nitrate NO_3^- présentent une toxicité avérée pour l'organisme humain. Il convient donc de contrôler précisément leurs concentrations dans les eaux de consommation. En France, l'arrêté du 11 janvier 2007 (directive européenne 98/83/CE) recommande de ne pas excéder une valeur seuil de **25 mg·L⁻¹ en ions nitrate** dans les eaux de consommation et de **3 mg·L⁻¹ en ions nitrite**.

Les documents 1 et 2 ci-dessous présentent respectivement le principe et le rapport d'analyse d'un échantillon d'eau.

Document 1 : Principe de dosage des ions nitrite et nitrate

1. **Dosage des ions nitrite NO_2^-** (d'après la norme **NF EN 26777**) : les ions nitrite NO_2^- sont dosés par spectrophotométrie d'absorption UV - visible après formation d'un composé coloré (rose) **D** par réaction de diazotation avec un *mélange titrant* constitué de 4-aminobenzène-sulfonamide **A** et de N-(1-naphtyl)éthane-1,2-diamine **C** à pH 1,9. Les réactions mises en jeu sont présentées en Figure 4.

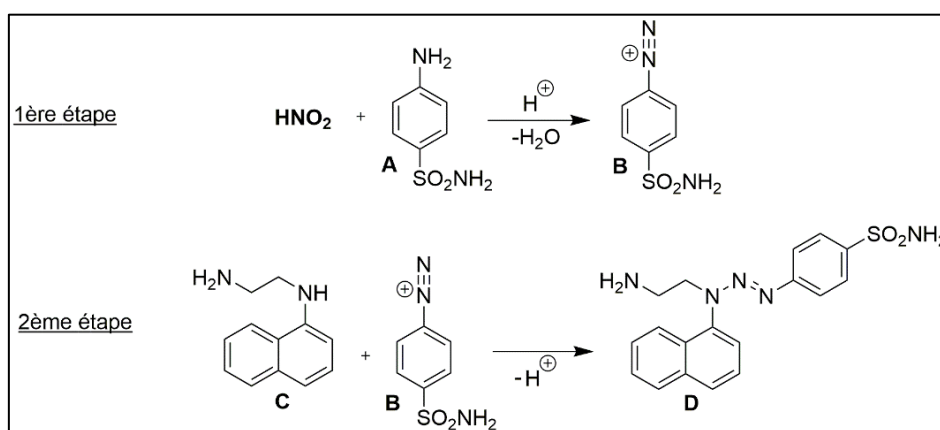


Figure 4 : Réactions mises en jeu pour le dosage des ions nitrite NO_2^- .

Le composé **D** de couleur rose ainsi formé quantitativement est dosable par spectrophotométrie d'absorption UV – visible (spectre présenté en Figure 5), l'absorbance mesurée étant proportionnelle à la concentration en ions nitrite (toutes les étapes sont totales).

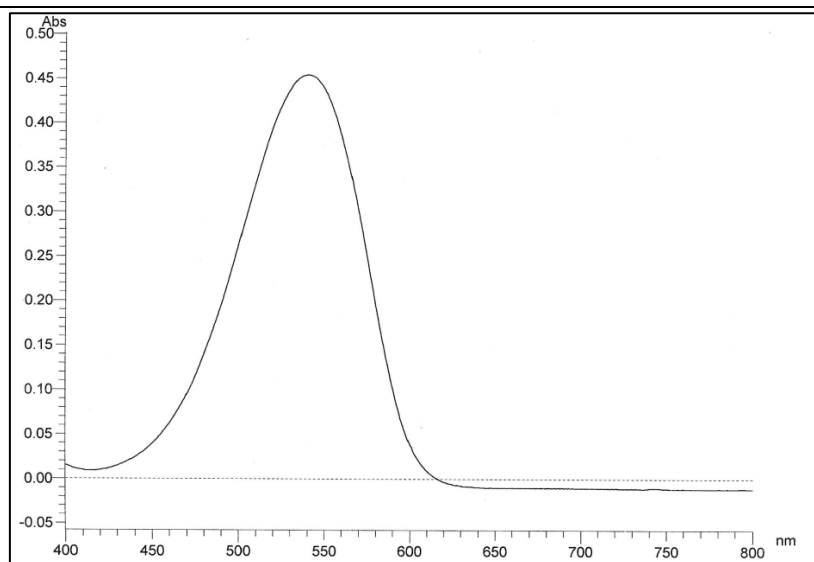


Figure 5 : Spectre d'absorption moléculaire du composé diazoté D
(enregistré pour une concentration totale en ions NO_2^- égale à $9,6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

2. **Dosage des ions nitrate NO_3^-** : un échantillon d'eau contenant à la fois des ions nitrite (dont on connaît la concentration) et des ions nitrate (dont on cherche à évaluer la concentration) est traité au préalable par passage sur des granules de cadmium en milieu acide : les ions nitrate NO_3^- sont ainsi réduits en ions nitrite NO_2^- . Cette réaction est totale. On procède ensuite à un dosage des ions nitrite NO_2^- totaux par la méthode présentée précédemment.

Document 2 : Protocole et rapport d'analyse

1. Étape préliminaire : établissement d'une courbe d'étalonnage

À disposition :

- Solution de nitrite de sodium (NaNO_2) à $7,25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ appelée *solution mère*
- *Mélange titrant* acidifié à $\text{pH} = 1,9$ (description dans le document 1)

N° solution	1	2	3	4	5	6
Volume (mL) de solution mère	15	10	7	5	2	1
Volume (mL) de mélange titrant	5	5	5	5	5	5
Volume total fiole	50	50	50	50	50	50
Absorbance lue à 540 nm	1,040	0,696	0,503	0,343	0,135	0,067

Tableau 2 : Gamme étalon réalisée pour établir la courbe d'étalonnage

La solution **1** a été préparée de la façon suivante :

15 mL de solution de nitrite de sodium à $7,25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + 5 mL de mélange titrant ont été introduits dans une fiole jaugée de 50 mL, complétée à l'eau distillée. L'absorbance est lue à 540 nm après 20 minutes.

2. Dosages réalisés sur l'échantillon d'eau étudié

Dosage 1

L'échantillon d'eau analysé a été préalablement dilué au 1/20ème.

Absorbance lue à 540 nm : **0,543**.

Dosage 2

L'échantillon d'eau analysé a été traité par passage sur des granules de cadmium puis filtré.

Le filtrat a été dilué au 1/100ème.

Absorbance lue à 540 nm : **0,455**.

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.

C/ Formation de méthémoglobine en présence d'ions nitrite

Les ions nitrite, présents initialement dans l'organisme ou métabolisés à partir d'ions nitrate, oxydent les ions ferreux (Fe^{2+}) et transforment ainsi l'hémoglobine en méthémoglobine (Figure 6) qui ne peut pas transporter le dioxygène dans le sang.

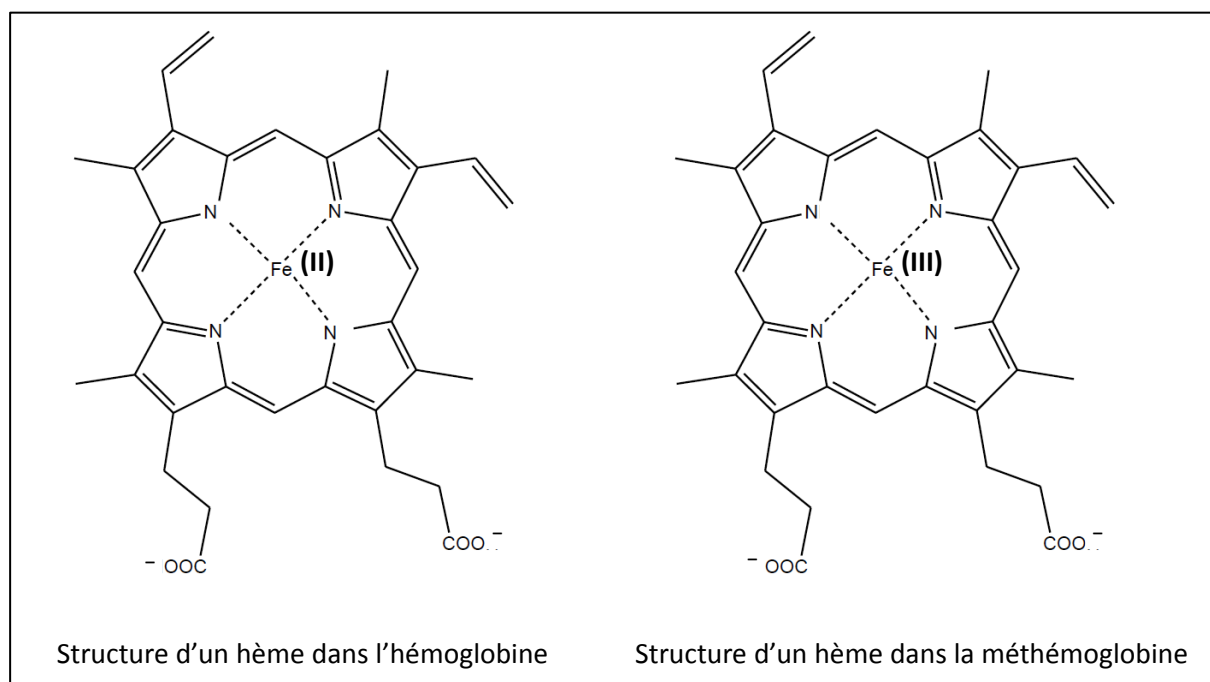


Figure 6 : Structures des hèmes dans les protéines d'hémoglobine et de méthémoglobine

La méthémoglobinémie désigne l'accumulation anormale de la protéine méthémoglobine dans le sang. Les symptômes de cette maladie apparaissent lorsque le taux de méthémoglobine atteint 10 % avec les premiers signes de cyanose (coloration bleue de la peau).

D'après l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la méthémoglobinémie est rare aujourd'hui dans la plupart des pays industrialisés du fait du contrôle des ions nitrate dans les approvisionnements en eau, bien que des cas isolés continuent d'être signalés dans les zones rurales. Elle représente un risque dans les pays en développement, par exemple lorsque l'eau provient de puits peu profonds dans des zones agricoles. Le contrôle des ions nitrate et des ions nitrite dans l'eau de boisson constitue la mesure de prévention la plus efficace.

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

Le ligand tétra-pyrrolique intervenant dans les hèmes présentés fait partie de la famille des porphyrines. Le membre le plus simple de cette famille de molécule est la porphine dont la structure est présentée en Figure 7.

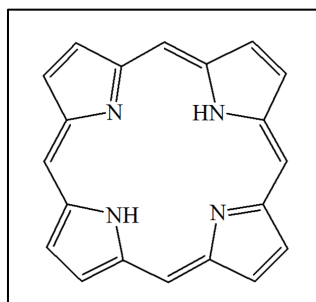


Figure 7 : Structure de la porphine

Le spectre RMN du proton de la porphine 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).

31. En vous appuyant sur ce spectre RMN, montrer que la représentation de la Figure 7 ne rend pas compte de la structure réelle de la molécule de porphine.

Par analogie avec l'équilibre céto-énolique, il existe un équilibre de tautomérie entre une imine et une énamine comme illustré en Figure 8.

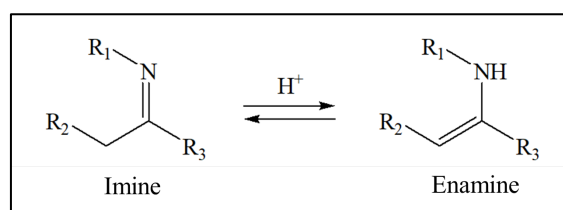


Figure 8 : Équilibre de tautomérie imine – énamine

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.

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

La Figure 9 présente le phénomène de fixation du dioxygène sur l'hémoglobine. Dans l'hémoglobine, le fer au degré d'oxydation (+II) est complexé selon le plan équatorial aux quatre atomes d'azote d'un ligand porphyrine ; une position axiale (selon l'axe z) est occupée par un atome d'azote d'un résidu Histidine ; la deuxième position axiale est vacante (désoxy-hémoglobine) ou occupée par une molécule de dioxygène (oxy-hémoglobine).

Dans la désoxy-hémoglobine, le fer est au sein d'un complexe pyramide à base carrée dans lequel les électrons ont tendance à occuper un maximum d'orbitales disponibles avant de s'apparier (complexe à champ faible ou haut spin).

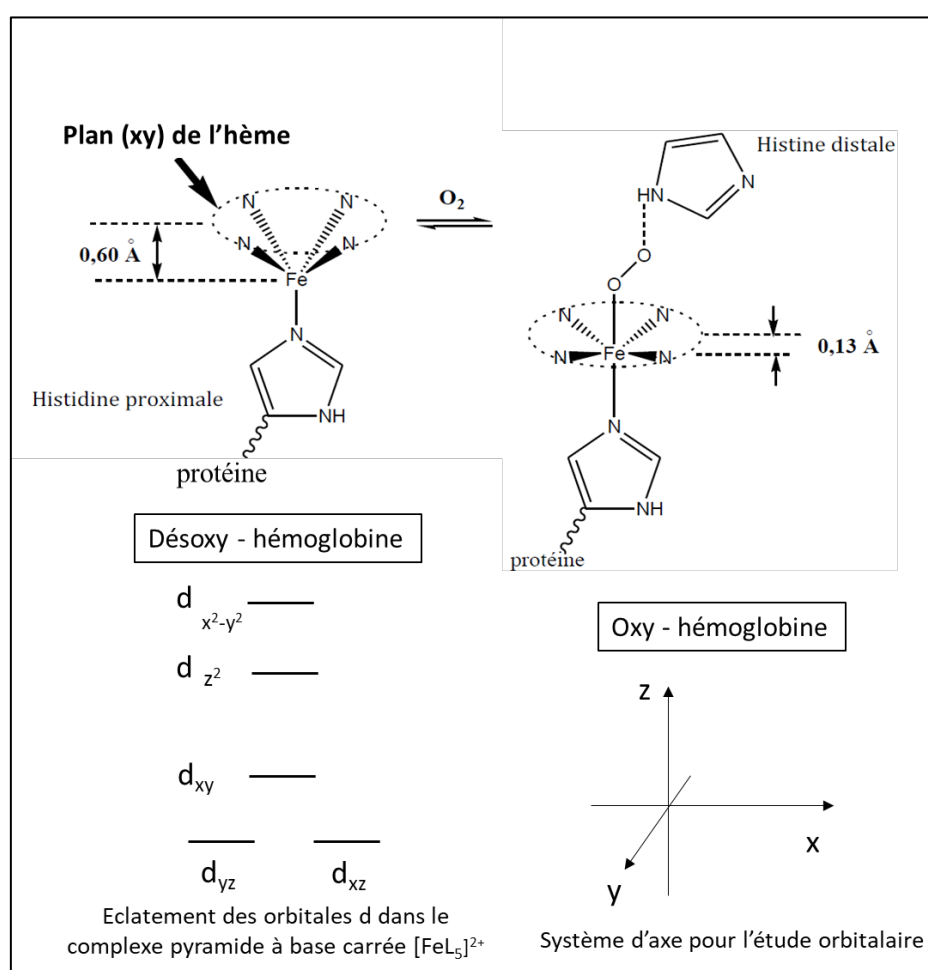


Figure 9 : Phénomène de fixation du dioxygène sur l'hémoglobine (aspects structuraux et orbitaux)

34. Préciser le remplissage des niveaux d'énergie des orbitales d pour le complexe désoxy-hémoglobine de type $[\text{FeL}_5]^{2+}$.
35. Préciser les propriétés magnétiques de ce complexe en justifiant votre réponse.

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

On donne les énergies des sous couches électroniques 2s et 2p de l'atome d'oxygène :

$$E_{2s}(\text{O}) = -28,5 \text{ eV} \quad E_{2p}(\text{O}) = -13,6 \text{ eV}$$

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

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

La Figure 10 présente les interactions orbitales mises en jeu dans la formation du complexe oxy-hémoglobine.

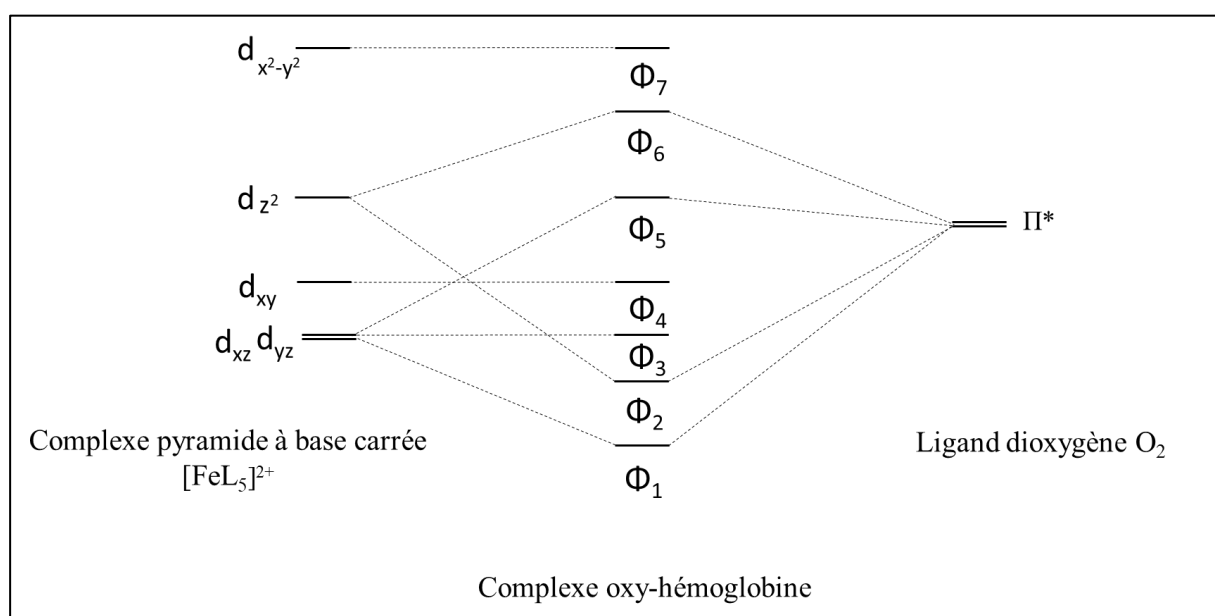


Figure 10 : Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe oxy-hémoglobine

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

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 Figure 10 illustre(nt) cet effet.

Une étude spectroscopique a permis d'établir les nombres d'ondes présentés dans le Tableau 3 pour la vibration de la liaison entre les deux atomes d'oxygène dans différentes espèces.

Espèce	$\sigma(\text{OO})$ en cm^{-1}
O_2^+	1905
O_2	1580
O_2^-	1097
Oxy-hémoglobine	1105

Tableau 3 : Nombres d'ondes associés à la vibration de la liaison OO

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

Le modèle de Weiss² décrit la liaison Fer – Dioxygène dans l’oxy-hémoglobine comme une interaction entre un ion Fe^{3+} et un anion O_2^- .

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 Figure 9.
43. Émettre une hypothèse qui justifierait que le dioxygène ne puisse complexer la méthémoglobine.

Un des traitements proposé contre la méthémoglobinémie consiste en l’administration de 60 à 70 mg de bleu de méthylène par jour.

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).

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

Le flux de micropolluants analysé en entrée de stations d’épuration est estimé à 400 mg par jour et par habitant en moyenne³. Ce flux est essentiellement constitué de substances minérales (aluminium, fer, bore et zinc). Dans la fraction organique, qui est minoritaire, on retrouve beaucoup de médicaments (avec en tête de liste le paracétamol et l’aspirine), des pesticides et biocides, des plastifiants (phtalates, bisphénol) et des produits utilisés dans l’industrie (colles, phénol et dérivés, additifs pour carburants ...).

Le S-métolachlore est un herbicide agissant sur les graminées, notamment utilisé dans les champs de maïs, dont l’évolution de la synthèse a permis une nette diminution de l’impact sur l’environnement lors de son utilisation.

A/ Stéréochimie du métolachlore

La représentation topologique du métolachlore est donnée en Figure 11.

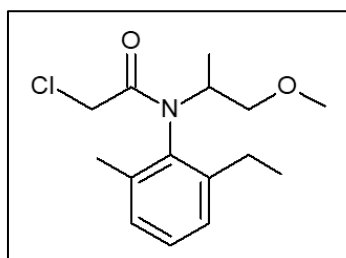


Figure 11 : Formule topologique du métolachlore

Le métolachlore possède deux éléments de chiralité : un atome de carbone asymétrique et un axe chiral entre le cycle aromatique et l’atome d’azote qui empêche la rotation autour de la

² Hui Chen, Masao Ikeda-Saito and Sason Shaik, *J. AM. CHEM. SOC.*, **2008**, 130, 14778–14790

³ Jean-François Loret, *Micropolluants chimiques dans l’environnement : traitement et prévention*, **Chimie et expertise, santé et environnement**

liaison. Par conséquent, le métolachlore présente quatre stéréoisomères, présentés en Figure 12.

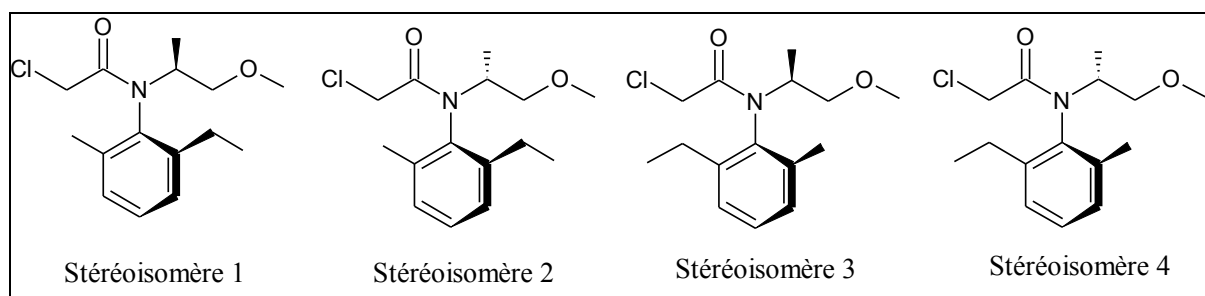


Figure 12 : Stéréoisomères du métolachlore

Le caractère herbicide du métolachlore est dû au descripteur stéréochimique S de l'atome de carbone asymétrique mais ne dépend pas de l'axe chiral.

45. Définir les termes chiralité, stéréoisomères, énantiomères et diastéréoisomères.
46. Indiquer la relation de stéréoisomérisie existant entre les différents stéréoisomères.
47. Identifier, en justifiant la réponse, les stéréoisomères responsables de l'activité herbicide du métolachlore.

B/ Synthèse du métolachlore racémique

Au cours des années 1970, le métolachlore a été synthétisé et commercialisé sous sa forme racémique⁴. Un schéma de synthèse possible du métolachlore racémique à partir de l'aniline, du propène et de l'acide chloroéthanoïque est fourni en Figure 13.

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.
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**.
50. L'acide métachloroperbenzoïque (*m*CPBA) utilisé pour transformer le propène en **F** est un peroxyacide. Représenter le groupe fonctionnel caractéristique de ce composé et indiquer l'atome électrophile mis en jeu dans cette réaction.
51. Ecrire le mécanisme de la transformation de **F** en **G** et justifier la régiosélectivité observée.
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 (SOCl_2), sont toutes deux quantitatives. Justifier ce caractère quantitatif en vous appuyant sur l'écriture du bilan d'une de ces deux réactions, au choix.

⁴ Blaser, H-U. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 334, 17-31

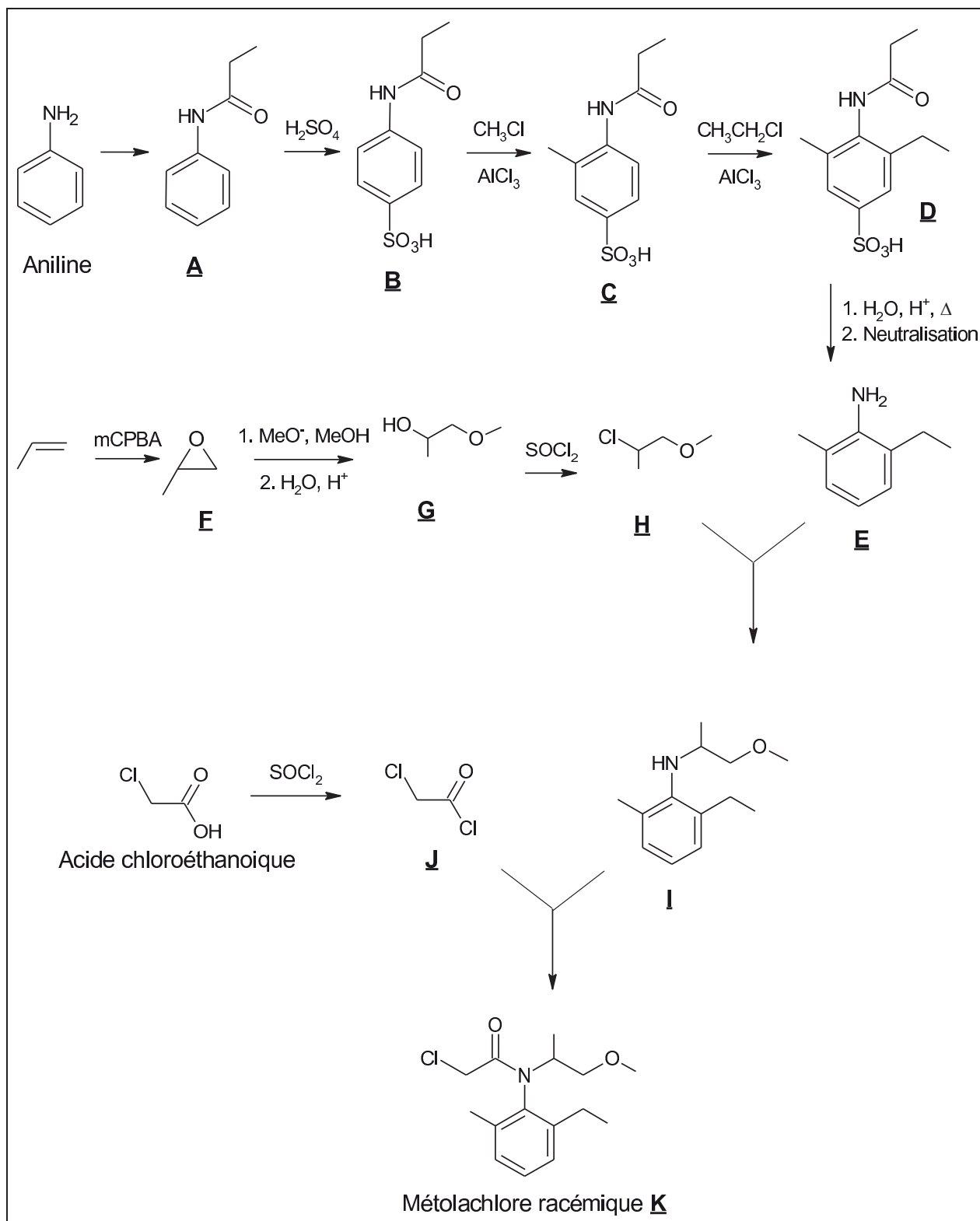


Figure 13 : Schéma de synthèse du métolachlore racémique à partir de l'aniline

La Figure 14 est un extrait de la fiche de données de sécurité du chlorure de thionyle (SOCl_2).

RUBRIQUE 2: Identification des dangers	
2.1 Classification de la substance ou du mélange	
Classification en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008	
Toxicité aiguë, Oral(e) (Catégorie 4), H302	
Toxicité aiguë, Inhalation (Catégorie 3), H331	
Corrosion cutanée (Catégorie 1A), H314	
Pour le texte complet des Phrases-H mentionnées dans ce chapitre, voir section 16.	
2.2 Éléments d'étiquetage	
Etiquetage en accord avec la réglementation (EC) No 1272/2008	
Pictogramme	
Mention d'avertissement	Danger
Mention de danger	
H302	Nocif en cas d'ingestion.
H314	Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
H331	Toxique par inhalation.
Conseils de prudence	
P260	Ne pas respirer les poussières/ fumées/ gaz/ brouillards/ vapeurs/ aérosols.
P280	Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.
P303 + P361 + P353	EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux): Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/Se doucher.
P304 + P340 + P310	EN CAS D'INHALATION: transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer. Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON/un médecin.
P305 + P351 + P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P403 + P233	Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche.
Information supplémentaire sur les dangers (UE)	
EUH014	Réagit violemment au contact de l'eau.
EUH029	Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.

Figure 14 : Extrait de la fiche de sécurité du chlorure de thionyle

53. Indiquer les précautions de stockage et de manipulation du chlorure de thionyle au laboratoire de chimie.
54. Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation du métolachlore **K** à partir de **I** et **J**.
55. Identifier, dans le schéma de synthèse (Figure 13), l'étape responsable de l'obtention du métolachlore sous forme racémique.

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

L'impact environnemental de l'utilisation du métolachlore racémique a pu être réduit par la mise en place d'une synthèse énantiosélective. La Figure 15 présente le schéma de synthèse à partir de l'éthylméthylaniline **E**.

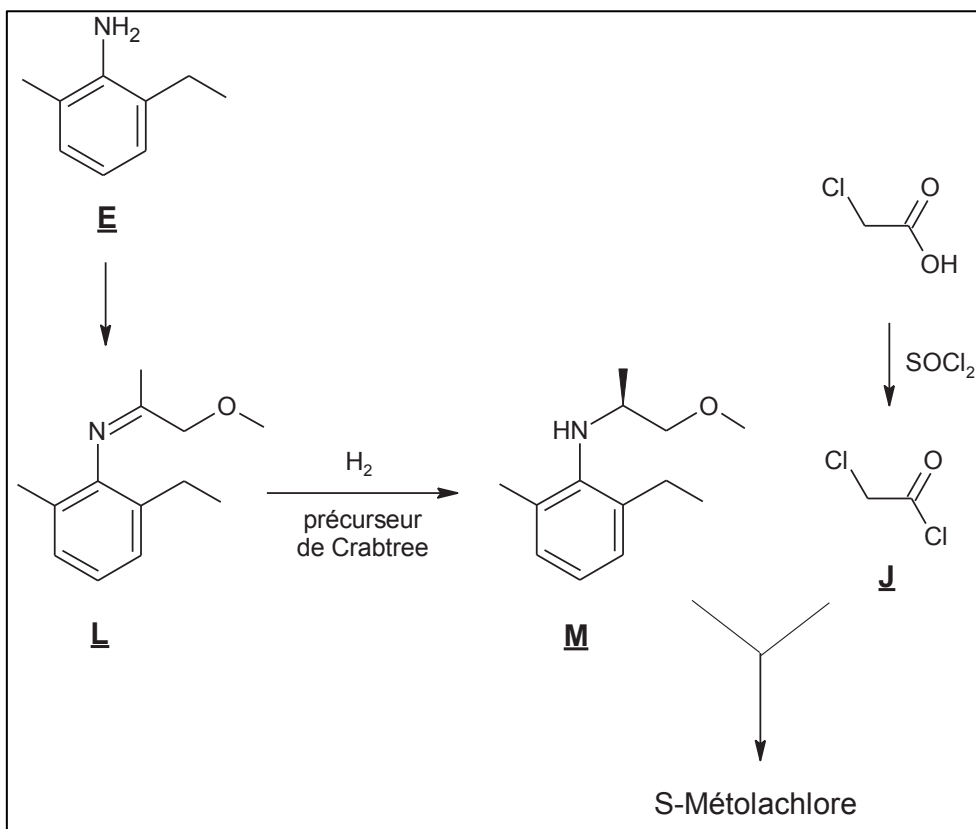


Figure 15 : Schéma de synthèse énantiosélective du S-métolachlore à partir de l'éthylméthylaniline

En présence de ligands asymétriques xyliphos, le précurseur de Crabtree (Figure 16) forme un complexe de l'iridium qui permet la transformation du composé **L** en l'amine **M** de configuration S voulue avec un excès énantiomérique de 79 % et une fréquence de 2 millions de cycles catalytiques effectués par heure⁴. On rappelle que l'excès énantiomérique ee est égal à :

$$ee = \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]} \times 100$$

où $[R]$ et $[S]$ représentent les concentrations en quantité de matière des stéréoisomères R et S dans l'échantillon.

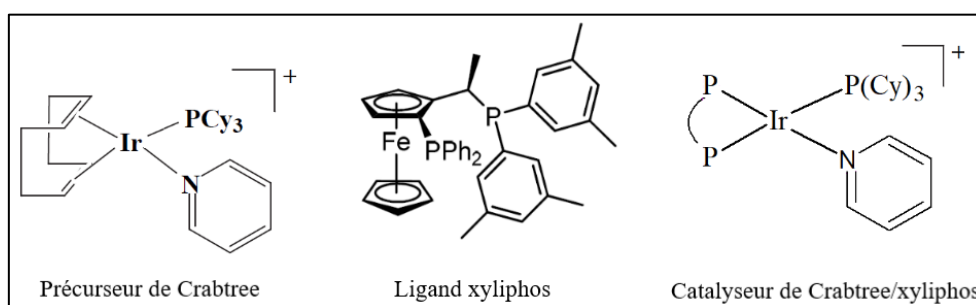


Figure 16 : Catalyseur de Crabtree/Xyliphos. Les notations Cy et Ph désignent respectivement les groupements cyclohexyle et phényle.

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.
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.

De récents travaux de recherche⁵ permettent d'avancer le cycle catalytique présenté en Figure 17 pour expliquer le passage de **L** à **M**.

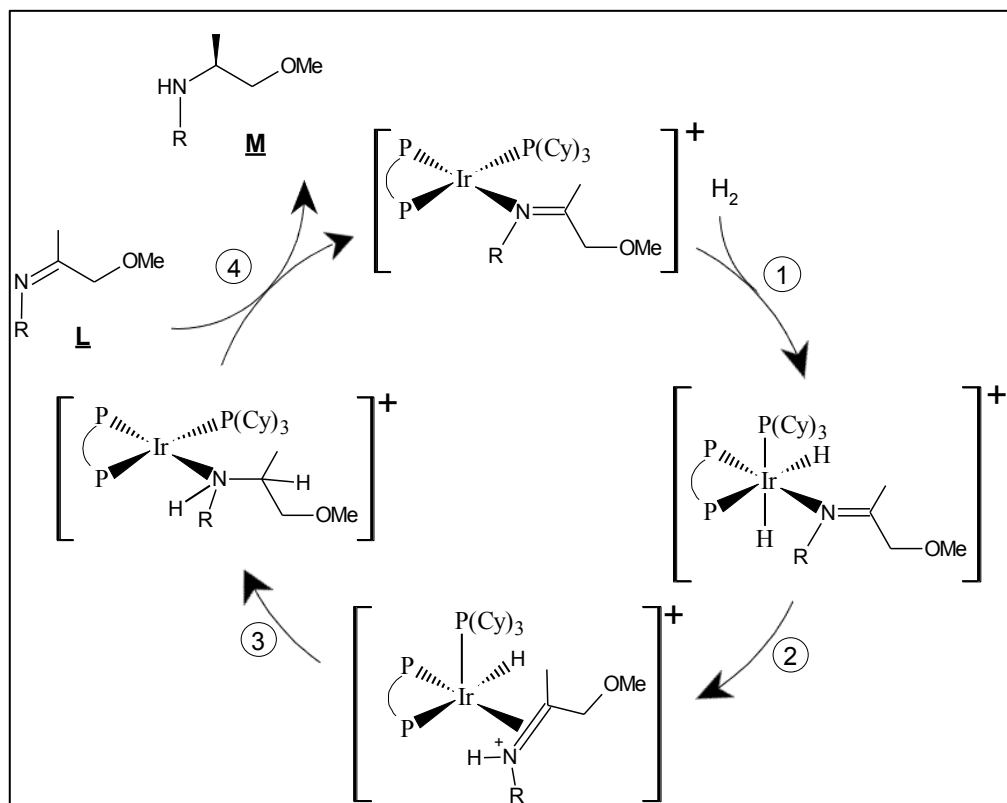


Figure 17 : Cycle catalytique pour l'étape **L** → **M**

58. Dédurre du mécanisme l'équation de réaction traduisant le bilan du cycle catalytique.
59. Identifier dans le cycle une addition oxydante et une élimination réductrice.
60. Déterminer la masse d'intermédiaire **M** produite par heure en utilisant un gramme de précurseur de Crabtree. Commenter le résultat.

⁵ A. Fabrello, A. Bachelier, M. Urrutigoity, P. Kalck., *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 273-287