

CHIMIE

Durée 2 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

Dans une première partie, ce sujet traite du mercure et de ses dérivés et dans une deuxième partie il traite d'un sel : le 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonate de sodium (appelé DMPS) et de son action avec le mercure. Il comporte 6 parties indépendantes.

Le Mercure et ses dérivés

Le mercure est un métal argenté brillant, puissant neurotoxique et reprotoxique sous ses formes organométalliques (notamment méthylmercure et diméthylmercure), de sels (calomel, cinabre, etc.) et sous sa forme élémentaire en elle-même. L'empoisonnement au mercure est appelé « hydrargisme ». On soupçonne également le mercure d'être une des causes de la maladie d'Alzheimer, du syndrome de fatigue chronique, de la fibromyalgie et d'autres maladies chroniques.

1. Le mercure élémentaire

Le mercure élémentaire a longtemps été utilisé dans les thermomètres du fait de sa capacité à se dilater avec la température. Ces thermomètres sont interdits en France depuis 1999 du fait de la toxicité du mercure.

De nos jours, on rencontre encore du mercure dans les lampes fluo-compactes (5 mg max. par ampoule). En fin de vie, elles sont considérées comme des déchets dangereux et doivent faire l'objet d'un recyclage spécifique.

Le mercure élémentaire entre aussi dans la composition des amalgames dentaires (couramment appelés plombages bien que ne contenant pas de plomb), et représente environ 50 % de la masse totale. Des études ont montré que ces amalgames relarguent continuellement de petites quantités de mercure dans la bouche des patients. Les amalgames dentaires à base de mercure sont interdits au Japon, au Danemark, en Norvège, en Suède et en Suisse.

Le numéro atomique de l'élément mercure est $Z = 80$.

- 1.1. Énoncer les règles qui permettent d'établir la configuration électronique d'un atome dans son niveau fondamental.
- 1.2. Déterminer la configuration électronique de l'atome de mercure dans son niveau fondamental.
- 1.3. Indiquer quels sont les électrons de valence.
- 1.4. Déterminer les structures électroniques des ions Hg^+ et Hg^{2+} dans leur état fondamental.
- 1.5. Justifier le fait que Hg^+ dimérise spontanément en Hg_2^{2+} et que Hg^{2+} ne dimérise pas.
- 1.6. Donner la définition de l'énergie de première ionisation.
- 1.7. Justifier le fait que l'énergie de première ionisation du mercure Hg est significativement plus grande que celle de l'élément voisin thallium $_{81}\text{Tl}$.
- 1.8. Le mercure est un métal original. Quelle est sa particularité ?

2. Le mercure organique

L'activité bactérienne (en milieu aquatique ou dans l'intestin) convertit une partie du mercure dissous, en mercure organique essentiellement sous forme méthylmercure CH_3HgX et diméthylmercure $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Sous

cette forme, le mercure est très neurotoxique et bioaccumulable. Même à faible dose il a un effet cytotoxique sur les cellules souches du système nerveux central.

Le mercure organique se concentre surtout dans la chaîne alimentaire aquatique. C'est pourquoi, la consommation de certaines espèces de poissons prédateurs (thon, marlin, espadon, requin, raie...) représente une source importante d'exposition et de risque pour l'homme.

- 2.1. Donner la structure de Lewis du diméthylmercure, l'atome de mercure étant central.
- 2.2. En utilisant la méthode VSEPR, déterminer et nommer la géométrie du diméthylmercure.
- 2.3. Cette molécule est-elle polaire ? Si oui représenter le moment dipolaire sur la molécule.

En laboratoire, il est possible de synthétiser le diméthylmercure à partir du mercure métallique par la réaction suivante notée (1) : $\text{Hg}_{(l)} + 2 \text{Na}_{(s)} + 2 \text{CH}_3\text{I}_{(l)} = 2 \text{NaI}_{(s)} + (\text{CH}_3)_2\text{Hg}_{(l)}$

On considère que les liquides sont miscibles et que les solides ne le sont pas.

- 2.4. Donner la définition de la variance.
- 2.5. Calculer la variance dans le cas général.
- 2.6. Calculer la variance dans le cas où seuls les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques à l'état initial.
- 2.7. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 298 K. Commenter le résultat.
- 2.8. Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à 298 K. Commenter le résultat.
- 2.9. En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à 298 K.
- 2.10. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction (1) à 298 K.
- 2.11. En expliquant votre démarche, déterminer l'énergie de la liaison entre le carbone et le mercure $E_{\text{C-Hg}}$.

Le DMPS et son action avec le mercure

Le 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonate de sodium ou DMPS est un chélateur capable de complexer certains métaux lourds dont le mercure. Dans plusieurs pays européens, il est utilisé lors de thérapie dite « par chélation » afin de traiter les intoxications chroniques ou aiguës notamment au mercure. Lors de ce traitement, le chélateur DMPS est soit injecté par intraveineuse, soit ingéré par voie orale. Cette thérapie par chélation est un procédé controversé.

Produit par la société pharmaceutique Heyl, le DMPS est utilisé notamment en Allemagne, aux Pays-Bas, en Belgique et en Suisse. Il n'est pas utilisé en France, n'y disposant pas d'une autorisation de mise sur le marché.

3. Synthèse du DMPS

Le DMPS est aussi appelé 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonate de sodium

La formule semi-développée du DMPS est donnée en figure 1 :

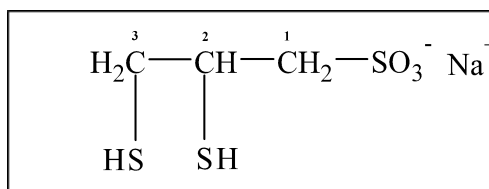


Figure 1 : Formule semi-développée du DMPS

- 3.1. Combien de stéréoisomères de configuration existe-t-il du DMPS ?
- 3.2. Représenter en projection de Newman le stéréoisomère de votre choix en justifiant sa configuration.
- 3.3. Dessiner le même stéréoisomère en représentation de Cram.

La synthèse commerciale du DMPS est donnée dans la figure 2 :

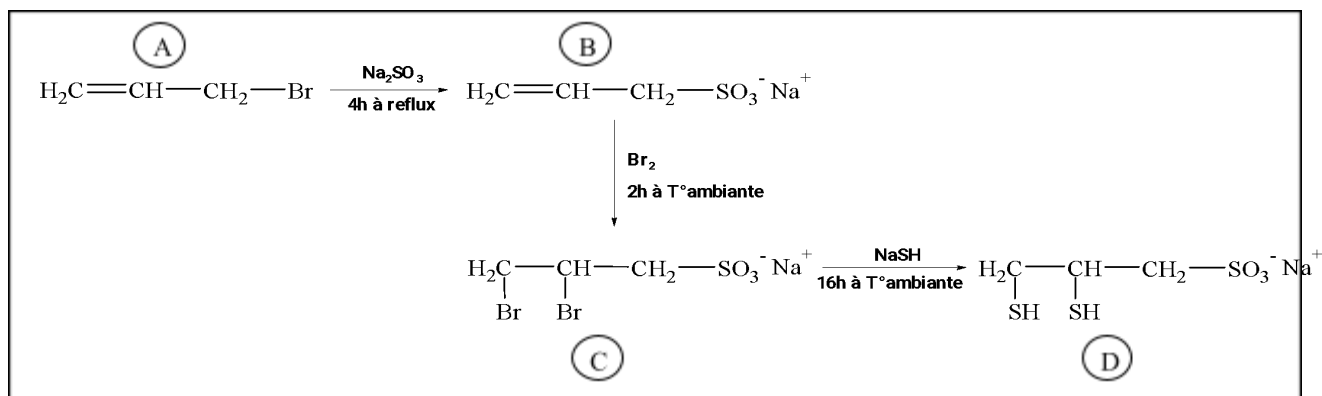


Figure 2 : Synthèse pharmaceutique du DMPS par la société Heyl.

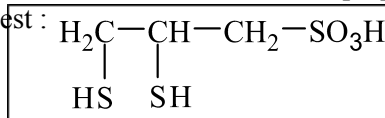
- 3.4. Nommer, d'après la nomenclature UICPA, le composé A.
- 3.5. A quel type de réaction correspond l'étape qui transforme le composé A en B.
- 3.6. Que signifie le terme « reflux » ?
- 3.7. Réaliser un schéma légendé du montage permettant cette réaction de A en B.
- 3.8. Donner le mécanisme de la réaction de transformation du composé B en C.
- 3.9. Justifier et écrire le mécanisme de la réaction de transformation de C en D.
- 3.10. Discuter de la stéréosélectivité au cours de l'ensemble de ces étapes de synthèse. En déduire sous quelle forme stéréochimique est obtenu le produit.

La synthèse se termine par une étape de purification par recristallisation.

- 3.11. Expliquer le principe de la recristallisation en quelques lignes. On pourra s'aider d'un schéma.

4. Etude acido-basique

- 4.1. Indiquer les sites acides de l'acide 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonique dont la formule semi-développée est :



- 4.2. Etablir le diagramme de prédominance acido-basique.
- 4.3. Quelle est la forme prédominante dans le plasma sanguin dont le pH est tamponné à 7,4 ?

La société pharmaceutique allemande Heyl produit et commercialise des ampoules pour injection intraveineuse de solution de DMPS qui contient 250 mg de 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonate de sodium dans 5 mL d'eau. (on négligera la présence d'éventuel additif)

- 4.4. Déterminer le pH de cette solution injectable.

5. Dégradation du DMPS

En solution aqueuse, le DMPS est sensible à l'oxydation par le dioxygène et se dégrade plus ou moins lentement. Dans le tableau suivant, se trouve l'évolution temporelle de la concentration d'une solution aqueuse de DMPS au contact de l'air à pression atmosphérique, à une température fixée à 35°C et à un pH tamponné à 7,0. A l'état initial, la concentration vaut $C_0 = 0,10 \text{ mmol/L}$.

Temps (h)	0	3,5	7,5	12	24	36,5	48	60	72
Concentration en DMPS (% C_0)	100	87	75	63	43	28	19	11	6

On suppose que cette réaction admet un ordre.

- 5.1. Ecrire la vitesse de réaction en faisant apparaître les ordres partiels.

- 5.2. La pression atmosphérique de l'air étant constante, que peut-on dire de la concentration en O_2 dissous dans la solution aqueuse en cours de la réaction ? Quelle modification cela entraîne-t-il sur l'écriture de la vitesse de réaction ?
- 5.3. Montrer que cette réaction de dégradation est d'ordre 1 par rapport au DMPS.
- 5.4. Calculer le temps de réaction pour lequel 99% du DMPS est dégradé. Conclure.

6. Action du DMPS avec le mercure

Le DMPS est utilisé comme agent chélateur. Grâce à ses fonctions thiols (-SH), le DMPS un ligand bidentate qui peut former des complexes 1:1 et 1:2 en présence d'ion mercurique Hg^{2+} .

- N.B :**
- dans le complexe X:Y, X correspond au nombre de cation et Y au nombre de ligand.
 - un ligand bidentate est un ligand pouvant se lier à un cation avec deux de ces atomes.
 - dans cette partie, on ne tiendra pas compte du caractère acido-basique du DMPS.

- 6.1. Représenter les complexes 1:1 et 1:2.
- 6.2. Etablir le diagramme de prédominance en fonction de $pDMPS = -\log([DMPS])$.

Suite à une exposition au mercure, supposons qu'un patient, dont le volume sanguin est de 5,0 L, possède une concentration de cation mercurique dans le sang de l'ordre de $5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L. On lui injecte par intraveineuse une ampoule entière contenant 250 mg de DMPS.

- 6.3. Calculer la concentration de DMPS dans le sang après injection.
- 6.4. Quel sera l'espèce mercurielle prédominante dans ces conditions ?
- 6.5. Calculer la concentration en ion mercurique Hg^{2+} présent dans le sang après injection du DMPS. Conclure.

Données :

- Eléments chimiques

Eléments	H	C	O	Na	S	Hg
Numéro atomique Z	1	6	8	11	16	80
Masse molaire en g.mol ⁻¹	1,0	12,0	16,0	23,0	32,1	200,6

- Thermodynamique

Espèces	$Hg_{(l)}$	$Na_{(s)}$	$CH_3I_{(l)}$	$NaI_{(s)}$	$Hg(CH_3)_2_{(l)}$	$Hg(CH_3)_2_{(g)}$
Enthalpie standard de formation (kJ.mol ⁻¹)	---	---	-14,1	-288	59,8	94,4
Entropie standard molaire (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	76,0	51,4	163,2	91,0	209	306

Enthalpie standard de changement d'état :

$\Delta_{vap}H^\circ_{Hg} = 59 \text{ kJ.mol}^{-1}$ La vaporisation est le passage de l'état liquide à l'état gazeux.
 $\Delta_{sub}H^\circ_C = 718 \text{ kJ.mol}^{-1}$ La sublimation est le passage de l'état solide à l'état gazeux.

Energies de liaison : $E_{C-H} = 414 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $E_{H-H} = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 Constante des gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- Constantes d'acidité :

acide 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonique : $pK_{a1} = 1,1$; $pK_{a2} = 9,4$ et $pK_{a3} = 12,1$

- Constantes de formation globale des complexes formés par DMPS et Hg^{2+} :

$\log \beta_1 = 27,1$ $\log \beta_2 = 36,5$