

La chimie et la mer

L'océan mondial recouvre 71% de la surface de la Terre, sa profondeur moyenne est de 3,8 km ce qui au regard du rayon de notre planète (6400 km) représente une très mince pellicule d'eau à sa surface. Pourtant c'est à l'intérieur de celle-ci que la vie est apparue.

L'océan est un milieu chimique constitué d'eau et de sels ; la quantité totale de sels est relativement constante et égale à 35 grammes de sels par kilogramme d'eau de mer. Tous les éléments chimiques peuvent y être décelés, évidemment à des concentrations très différentes les uns des autres.

L'océan joue un rôle majeur dans la régulation du climat de la planète Terre à travers deux processus : la régulation de la température et les échanges de CO_2 avec l'atmosphère (on parle de pompe à CO_2).

L'océan est aussi un producteur de ressources marines diverses et importantes. Le développement économique de nos sociétés nous pousse à découvrir et à exploiter de nouveaux gisements pour répondre aux besoins mondiaux en énergie et en matières premières.

Enfin la biodiversité permet régulièrement la découverte de nouvelles molécules (extraites d'éponges, de poissons, de coraux ou d'organismes microscopiques) aux propriétés intéressantes (anticancéreuses, antifongiques, antibiotiques, etc...).

Cette épreuve aborde quelques aspects des liens étroits entre la chimie et la mer. Elle est constituée de quatre grandes parties :

Partie A : Les gaz et l'océan

Partie B : Des ressources minérales au fond des mers

Partie C : Des ressources animales marines

Partie D : Synthèse énantiosélective d'un agent « antifouling » naturel

Les différentes parties de ce problème sont indépendantes et, dans chaque partie, de nombreuses questions sont également indépendantes.

Notations et données numériques

L'état physique des constituants chimiques est noté :

(s) solide (liq) liquide (g) gazeux (aq) en solution aqueuse

Les ions sont tous supposés dissous en solution aqueuse et les gaz sont supposés parfaits.

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

On prendra pour simplifier : $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$

Températures de changement d'état sous 1 bar :

$t_{\text{fusion}}(\text{Sn}) = 232^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ébullition}}(\text{Sn}) = 2260^{\circ}\text{C}$

Numéros atomiques (Z) et masses molaires atomiques (M)

éléments	H	C	N	O	Cl	Ca	Sn	P
Z	1	6	7	8	17	20	50	15
M (g.mol^{-1})	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	40,1	118,7	31,0

Moment dipolaire : $\mu(\text{C}=\text{O}) = 2,30 \text{ D}$ avec $1\text{D} = 0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$.

Zones de virage de quelques indicateurs acidobasiques

indicateurs	hélianthine	Vert de bromocrésol	Bleu de bromothymol	phénolphtaléine
domaines de virage	3,1 – 4,4	3,8 – 5,4	6,0 – 7,6	8,2 – 9,8

Données thermodynamiques à 298 K

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

- Constantes d'acidité :

Acide carbonique : $pK_{a1}(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

- Produits de solubilité :

$K_s(\text{CaCO}_3) = 10^{-8,3}$ $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2, \text{blanc}) = 10^{-12,7}$ $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_3, \text{brun}) = 10^{-35,6}$

- Potentiels standard de quelques couples oxydoréducteurs :

Couples	$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	Ag^+ / Ag	$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-$
E° (V)	1,51	1,23	0,80	0,62
Couples	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	H^+ / H_2	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
E° (V)	0,08	0,00	- 0,14	- 0,44

$$\frac{RT}{nF} \ln x = \frac{0,06}{n} \log x$$

On prendra à 298 K :

- Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard :

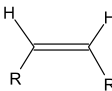
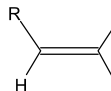
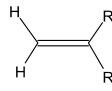
	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 393,5	- 110,5	0	0	- 413,8
S°_m en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	213	197,7	5,7	205,2	

Données spectroscopiques

- RMN^1H : ordre de grandeur des déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène

$\text{CH}_3 - \text{C} : 0,9 - 1,1$	$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} : 1,2 - 2,7$	$\text{C} - \text{CH}_2\text{COOR} : 2,4$
$-\text{CH} - \text{O} - \text{COR} : 4,8$	$-\text{CH} - \text{COOR} : 2,7$	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{COR} : 3,7$
$\text{CH}_3 - \text{COOR} : 2,0$	$-\text{C}=\text{CH}_2 : 5,3$	$-\text{C}=\text{CH}-\text{CO} : 5,9$

- RMN^1H : ordre de grandeur des couplages (J en Hz) de quelques types d'hydrogène

		
6-14 Hz	13-18 Hz	1-3 Hz

- IR : ordre de grandeur des nombres d'ondes en cm^{-1} de quelques liaisons

$\text{C}=\text{O}$ ester	$\text{C}=\text{O}$ cétone	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}$	$\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H}$	$\text{C}-\text{O}$
1700-1740	1650-1730	1625-1685	3300-3310	2800-3000	1050-1450

Partie A : Les gaz et l'océan

Partie A-1 : L'océan : une pompe à CO₂

A-1-1- Echanges de dioxyde de carbone avec l'atmosphère.

A-1-1-1- Structure de la molécule de dioxyde de carbone

A-1-1-1-1- Ecrire la structure de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone. Prévoir sa géométrie.

A-1-1-1-2- Calculer le moment dipolaire de la molécule en Debye? Justifier.

A-1-1-2- Etude de l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone gazeux en phase aqueuse :



A-1-1-2-1- Donner l'expression de μ_G potentiel chimique du $\text{CO}_{2(g)}$ à la température T , pour une pression partielle en CO_2 notée P_{CO_2} en fonction de μ°_G potentiel chimique standard de $\text{CO}_{2(g)}$ à la même température, de P_{CO_2} , de la pression standard P° et de la température T .

A-1-1-2-2- Donner l'expression de μ_L potentiel chimique du $\text{CO}_{2(aq)}$ à la température T , pour une concentration en CO_2 notée $[\text{CO}_{2(aq)}]$ en fonction de μ°_L potentiel chimique standard de $\text{CO}_{2(aq)}$ à la même température, de $[\text{CO}_{2(aq)}]$, de la concentration molaire standard $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de T . On supposera idéale la solution diluée.

A-1-1-2-3-1- Le système étudié étant à l'équilibre thermodynamique, en déduire une relation entre les potentiels chimiques du dioxyde de carbone dans les différentes phases.

A-1-1-2-3-2- En déduire une expression de $[\text{CO}_{2(aq)}]$, la concentration molaire en CO_2 , en fonction de μ°_L , μ°_G , P° , C° et P_{CO_2} .

A-1-1-2-3-3- Rappeler l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (1) en fonction de μ°_L et μ°_G

A-1-1-2-3-4- On donne $P_{\text{CO}_2} = 360 \text{ }\mu\text{bar}$, calculer la concentration molaire en dioxyde de carbone dissous dans l'eau à 298 K.

A-1-1-2-4- Quelle est l'influence d'une augmentation de température, à pression constante, sur la solubilisation du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau ? Justifier.

A-1-1-2-5- En déduire dans quelles zones du globe terrestre l'océan joue le plus son rôle de pompe physique à CO_2 .

A-1-1-2-6- Quelle est l'influence d'une augmentation de pression partielle en $\text{CO}_{2(g)}$, à température constante, sur la solubilisation du dioxyde de carbone dans l'eau ? Justifier.

A-1-1-3- Solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau.

A-1-1-3-1- Définir la solubilité d'une espèce chimique.

A-1-1-3-2-1- Dans l'eau de mer, des organismes microscopiques comme les diatomées sont présents dans les couches superficielles de la mer et utilisent l'énergie du soleil pour transformer le CO_2 en matière organique. Cette présence modifie-t-elle la solubilité du dioxyde de carbone gazeux? Si oui, dans quel sens ?

A-1-1-3-2-2- Justifier le terme de « pompe biologique » à CO_2 .

A-1-1-3-3- Le dioxyde de carbone possède des propriétés acides. Dans cette question, seules les propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone sont prises en compte pour étudier l'influence du pH sur la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 298 K.

A-1-1-3-3-1- Montrer que la solubilité du dioxyde de carbone peut se mettre sous la forme :

$$s = A \cdot P_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{B}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{C}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right)$$

On exprimera les constantes A, B et C en fonction de K°_l , des constantes d'acidité de l'acide carbonique K_{a1} , K_{a2} , de P° et de C° .

A-1-1-3-3-2- Tracer le diagramme de prédominance acido-basique relatif aux espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} (on considère que le seuil de prédominance est de 10%).

A-1-1-3-3-3- Etablir, dans chaque domaine de prédominance, l'expression de $\log(s)$ en fonction du pH , de P_{CO_2} , K°_l , K_{a1} , K_{a2} , P° et C° .

A-1-1-3-3-4- Tracer l'allure de la courbe $\log(s) = f(pH)$.

A-1-1-3-3-5- Dans quel domaine de pH la solubilité s du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ est-elle la plus grande ?

A-1-2- Influence du dioxyde de carbone sur la solubilité des carbonates

Pour mettre en évidence un dégagement de dioxyde de carbone, on utilise de l'eau de chaux. On constate l'apparition d'un précipité de carbonate de calcium (« trouble de l'eau de chaux »). En présence d'un excès de CO_2 , ce précipité se redissout.

A-1-2-1- Qu'est ce que l'eau de chaux ?

A-1-2-2-1- Ecrire la réaction, notée (2), modélisant la dissolution du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ en présence d'un excès de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$.

A-1-2-2-2- Exprimer, en fonction du produit de solubilité K_s du carbonate de calcium et des constantes d'acidité de l'acide carbonique K_{a1} , K_{a2} , la constante d'équilibre K°_2 de cette réaction, puis la calculer à 298 K.

A-1-2-3- Certains organismes marins, comme les coccolithophoridés, ont une coquille à base de carbonate de calcium. Quelle est la conséquence d'une augmentation du dioxyde de carbone dissous pour ces organismes marins ?

A-1-3- L'alcalinité totale de l'eau de mer

L'alcalinité totale de l'eau de mer est une donnée biogéochimique indépendante des variations de pH de l'eau de mer. Elle est définie comme la balance des charges des ions dont la concentration varie avec le pH .

Modélisons l'eau de mer comme une solution contenant les espèces chimiques suivantes : Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , HO^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- et $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. L'alcalinité totale AT de cette eau se définit comme étant :

$$AT = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HO}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

A-1-3-1- A partir de l'équation d'électroneutralité relative à une telle solution, en déduire une expression de AT en fonction des concentrations molaires $[\text{Na}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$.

A-1-3-2- On considère un litre de solution de chlorure de sodium de concentration molaire $C_l = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ dans lequel on introduit $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. On appelle S_0 la solution obtenue.

A-1-3-2-1- Calculer le pH de la solution S_0 . On justifiera les approximations effectuées.

A-1-3-2-2- Que vaut l'alcalinité totale AT_{S_0} de la solution S_0 ?

A-1-3-3- Afin d'obtenir une solution, appelée S_1 , « d'eau de mer artificielle », on ajuste le pH de la solution précédente à la valeur de 8,1 par ajout d'un volume V_b d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_b . On néglige la dilution due à l'ajout d'hydroxyde de sodium.

A-1-3-3-1- Ecrire l'équation de la réaction (3) mise en jeu lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium dans la solution S_0 . Calculer sa constante d'équilibre K_3° .

A-1-3-3-2- De Na^+ et de Cl^- , quel est l'ion en excès dans la solution S_1 ? En déduire le signe de l'alcalinité totale AT_{S_1} de la solution S_1 .

A-1-3-3-3- Donner l'expression de l'alcalinité totale AT_{S_1} de la solution S_1 en fonction de la concentration molaire C_b d'hydroxyde de sodium, du volume V_b d'hydroxyde de sodium ajouté et du volume V_l de la solution S_1 .

A-1-3-3-4- On ajoute maintenant une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire C_a dans la solution S_1 afin d'obtenir une solution S_2 dont l'alcalinité totale AT_{S_2} est nulle. On néglige la dilution due à l'apport d'acide. Donner la relation entre n_2 la quantité d'ions H_3O^+ nécessaires pour fabriquer S_2 et n_l la quantité d'ions HO^- utilisée pour fabriquer S_1 .

A-1-3-3-5- En déduire l'expression de l'alcalinité totale AT_{S_1} de la solution S_1 en fonction de la concentration molaire C_a de l'acide chlorhydrique, du volume V_a d'acide ajouté et du volume V_l de la solution S_1 .

A-1-3-4- On réalise le titrage de 200,0 mL d'eau de mer par une solution étalon d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_a = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un récipient hermétique permettant

d'éviter l'évasion du dioxyde de carbone. On effectue un suivi pHmétrique du titrage. On suppose que l'eau de mer se comporte comme la solution S_1 étudiée précédemment.

A-1-3-4-1- Préciser la nature et le rôle des électrodes nécessaires pour effectuer une mesure de pH .

A-1-3-4-2- La courbe représentant l'évolution du pH en fonction du volume V_a d'acide versé est donnée en **Annexe 1**.

Reproduire l'allure de cette courbe sur la copie et placer sur cette courbe les points correspondant aux solutions S_1 et S_2 définies respectivement dans les questions A-1-3-3 et A-1-3-4.

A-1-3-4-3- Le volume équivalent est repéré à $V_{a,eq} = 1,4$ mL. Déterminer l'alcalinité totale de l'eau de mer.

A-1-3-4-4- Pourrait-on utiliser un indicateur coloré pour réaliser cette mesure d'alcalinité totale ? Dans l'affirmative, choisir parmi la liste proposée celui qui conviendrait le mieux.

A-2- Le dioxygène et la vie marine

L'oxygène moléculaire dissous est un paramètre important du milieu car il gouverne la majorité des processus biologiques des écosystèmes aquatiques. L'oxygène dissous est mesuré de manière simple et rapide par la méthode proposée par Winkler en 1888 et adaptée au dosage de l'oxygène dans l'eau de mer par Carritt et Carpenter en 1966.

Ce dosage met en jeu plusieurs réactions faisant intervenir des espèces dissoutes et précipitées du manganèse. Une étude préalable des diagrammes potentiel- pH du manganèse, de l'eau et du dioxygène est faite pour comprendre la méthode de Winkler.

A-2-1- Diagramme potentiel- pH du manganèse

Le diagramme potentiel- pH simplifié du manganèse est fourni dans l'**Annexe 2** (à rendre avec la copie). Il est tracé pour les espèces suivantes : Mn^{2+} , Mn^{3+} , $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$. La concentration molaire totale en espèces dissoutes est $C_0 = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations molaires de chaque espèce.

A-2-1-1- Donner le nombre d'oxydation du manganèse pour chacune des espèces chimiques prises en compte dans le diagramme.

A-2-1-2- En justifiant votre réponse, placer les espèces chimiques considérées dans le diagramme.

A-2-1-3- Calculer le pH d'apparition de $Mn(OH)_{3(s)}$, hydroxyde de manganèse (III). Vérifier la cohérence avec le diagramme.

A-2-1-4-1- Ecrire la demi-équation redox du couple $Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}$.

A-2-1-4-2- Exprimer le potentiel d'électrode de ce couple en fonction de son potentiel standard et des concentrations molaires $[\text{Mn}^{2+}]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$. En déduire la pente de la frontière correspondant à ce couple.

A-2-1-5-1- Donner les deux demi-équations redox associées aux couples de l'eau.

A-2-1-5-2- Donner, pour chaque couple de l'eau, le potentiel d'électrode en fonction du potentiel standard et des activités des espèces.

A-2-1-5-3- En déduire les équations des droites frontières des couples de l'eau, sachant qu'à la frontière, la pression partielle des gaz sera prise égale à 1 bar.

A-2-1-5-4- Tracer les deux droites frontières du diagramme potentiel- pH de l'eau sur le diagramme de l'**Annexe 2**, en précisant les espèces prédominantes dans chaque domaine.

A-2-1-5-5- Discuter de la stabilité des espèces du manganèse dans l'eau en fonction du pH .

A-2-2- Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Protocole : On recueille précisément $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau de mer dans un flacon presque rempli à ras bord. On ajoute alors rapidement $0,5 \text{ mL}$ du réactif 1 (solution de chlorure de manganèse (II) de concentration molaire environ 3 mol.L^{-1}) et $0,5 \text{ mL}$ du réactif 2 (solution d'iodure de potassium de concentration molaire environ 3 mol.L^{-1} et d'hydroxyde de sodium de concentration molaire environ 8 mol.L^{-1}). On constate rapidement la formation d'un précipité blanc. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures. Un précipité brun est alors présent dans le flacon. Après ce délai, le flacon est rapidement débouché et l'échantillon est acidifié aux environs de $pH = 1,5$ par addition d'acide sulfurique de concentration molaire 10 mol.L^{-1} . On constate la disparition rapide du précipité et l'apparition d'une belle coloration jaune orangée.

Les réactifs 1 et 2 sont très concentrés, ce qui permet de s'assurer qu'ils sont en large excès.

La totalité de la solution est titrée par une solution de thiosulfate de sodium (2Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration molaire $C_I = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

A-2-2-1- Ecrire l'équation de la réaction de formation du précipité blanc.

A-2-2-2-1- Ce précipité blanc est-il stable en présence de dioxygène ? Justifier la réponse à l'aide du diagramme $E-pH$.

A-2-2-2-2- Ecrire l'équation de la réaction correspondant à la formation du précipité brun.

A-2-2-2-3- Justifier le fait que cette transformation soit lente.

A-2-2-3- Lors de l'ajout de l'acide sulfurique, le précipité brun disparaît. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de ce précipité.

A-2-2-4-1- Donner l'équation de la réaction simultanée de formation du diiode ?

A-2-2-4-2- Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette dernière réaction.

A-2-2-5- Aux 50 mL de solution prélevés il est nécessaire d'ajouter un volume V_{eq} de solution de thiosulfate de sodium pour observer l'équivalence.

A-2-2-5-1- Ecrire la réaction support du titrage. Comment repère-t-on l'équivalence ?

A-2-2-5-2- En justifiant soigneusement la démarche, établir l'expression de la concentration molaire en dioxygène dissous dans l'eau de mer en fonction du volume équivalent V_{eq} , du volume prélevé V_0 et de la concentration molaire C_I en thiosulfate de sodium.

A-2-2-5-3- Le dosage de 50,0 mL d'un échantillon d'eau de mer prélevé en surface, de jour, dans le pacifique nord (latitude 40°N, eau de salinité 35 à 25°C lors du prélèvement) nécessite un volume équivalent de thiosulfate de sodium $V_{eq} = 9,1$ mL. Calculer la concentration molaire en dioxygène dissous dans cet échantillon.

A-2-2-6- La solubilité du dioxygène dans une eau de mer de salinité 35 vaut 207 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à 25 °C et 348 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ à 0°C.

A-2-2-6-1- Comment évolue la solubilité de dioxygène en fonction de la température ? Proposer une expérience simple mettant en évidence l'évolution de la solubilité du dioxygène en fonction de la température.

A-2-2-6-2- Les océanographes utilisent souvent le degré de saturation défini comme le rapport entre la concentration en dioxygène dissous (obtenue expérimentalement) et sa solubilité à la même température. Calculer ce degré de saturation pour l'eau de mer étudiée au A-2-2-5-3.

A-2-2-6-3- Quel(s) phénomène(s) biologique(s) peut(vent) expliquer une telle valeur de degré de saturation ?

Partie B : Des ressources minérales au fond des mers

Au fond des océans ont été identifiés plusieurs dépôts métalliques tels que les nodules polymétalliques (riches en manganèse, nickel, cuivre), les encroûtements colbaltifères, ou encore des dépôts alluvionnaires. L'exploitation de ces gisements dépend essentiellement de la profondeur à laquelle ils se trouvent. Les minéralisations de faible profondeur (< 250 m) font déjà l'objet d'exploitations, celles de grandes profondeurs (> 1000 m) commencent à attirer l'attention mais leur exploitation pose encore beaucoup de problèmes en particulier environnementaux.

Certains minéraux sont extraits des roches continentales par l'érosion et entraînés par les fleuves pour finir dans les océans sous forme de « placers » ; un placer désigne un gisement de minerai de valeur (diamant, pépite d'or, métaux rares,...) dans des sédiments alluviaux. Ils sont exploités pour

l'étain. Ainsi 50% de la production d'étain de la Thaïlande et de l'Indonésie provient de ces placers exploités par des dragues offshore.

B-1- Structure de l'étain

B-1-1-1- A quel grand scientifique peut-on attribuer la classification périodique telle qu'on la connaît aujourd'hui ? Quelle fut l'originalité de sa démarche ?

B-1-1-2- Donner la configuration électronique de l'étain dans son état fondamental. Quel élément de la 2^{ème} période se situe dans la même colonne que l'étain ?

B-1-2- L'étain pur possède deux variétés allotropiques, l'étain blanc (Sn_β) stable pour des températures supérieures à 13°C et l'étain gris (Sn_α) stable pour des températures inférieures.

B-1-2-1- Décrire la maille de l'étain α , sachant que sa structure est similaire à celle du diamant.

B-1-2-2- Les valeurs des masses volumiques de l'étain gris et de l'étain blanc sont respectivement égales à $\rho_\alpha = 5,75 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_\beta = 7,28 \text{ g.cm}^{-3}$. Par grand froid (températures proches de -50°C), un phénomène appelé « peste de l'étain », rend l'étain pulvérulent. Interpréter le phénomène.

B-1-3-1- Pour l'étain α , quel est le nombre d'atomes d'étain par maille?

B-1-3-2- Vérifier que le paramètre de la maille de l'étain α vaut $a \approx 650 \text{ pm}$.

B-1-3-3- En déduire r_{Sn} le rayon atomique de l'étain, en assimilant les atomes métalliques à des sphères dures en contact.

B-1-4- Calculer la compacité de l'étain gris.

B-2- Le minerai

Après extraction, le minerai est partiellement débarrassé de sa gangue et on obtient un concentré contenant 75% d'étain en masse. L'étain s'y trouve sous forme de cassitérite SnO_2 .

B-2-1- Qu'est-ce que la gangue ?

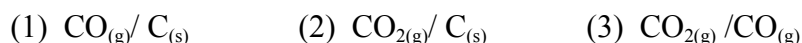
B-2-2- Quel est le degré d'oxydation du métal dans la cassitérite ?

B-2-3- Quel pourcentage en masse de cassitérite le concentré de minerai contient-il ?

Un des procédés industriels de réduction du dioxyde d'étain est un procédé pyrométallurgique faisant intervenir le coke comme réducteur et un fondant.

B-3- Le système du carbone et de ses oxydes

B-3-1- Ecrire les équations des réactions de formation de l'oxydant à partir du réducteur et d'une mole de dioxygène pour des couples suivants :



B-3-2- Pour chacune de ces réactions, calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.

B-3-3-1- Donner la relation liant l'enthalpie libre standard de réaction, l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et la température.

B-3-3-2- A quelle(s) condition(s) l'enthalpie libre standard de réaction est-elle une fonction affine de la température T ?

B-3-4- Attribuer à chaque droite du diagramme figurant à l'**Annexe 3** (à rendre avec la copie), la réaction correspondante.

B-3-5- Montrer, sans calcul, en étudiant les positions relatives des différents tracés qu'une des espèces n'a pas de domaine de prédominance dans un intervalle de température que l'on précisera.

B-3-6- Simplifier le diagramme d'Ellingham fourni en **Annexe 3**, en repassant en traits pleins les portions de droites ayant une réelle signification chimique et indiquer les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces.

B-4- Réduction de cassitérite

B-4-1- On donne les équations des deux portions de droites d'Ellingham du couple SnO_2/Sn (ramené à une mole de dioxygène) dans le domaine de température [298K-1600 K] :

Entre 298 et 505 K : $\Delta_r G^\circ_4(T) = -580,7 + 204,2 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

Entre 505 et 1600 K : $\Delta_r G^\circ_5(T) = -587,8 + 218,3 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

B-4-1- En déduire la valeur de l'enthalpie standard de fusion de l'étain.

B-4-2-1- Tracer sur l'**Annexe 3** les deux portions de droites d'Ellingham du couple SnO_2/Sn . Placer les domaines d'existence de Sn et de SnO_2 .

B-4-2-2 Calculer la température d'intersection T_i entre le diagramme d'Ellingham du couple SnO_2/Sn et celui des espèces carbonées.

B-4-2-3- Quelles sont les différentes réactions de réduction de SnO_2 pouvant intervenir dans le four ?

B-4-2-4- Que représente T_i pour une de ces réactions?

B-4-3- La réaction s'effectue dans des fours à une température voisine de 1300 °C. Justifier le choix de cette température.

B-5- Raffinage électrolytique

L'étain brut obtenu après pyroméallurgie contient des quantités variables d'impuretés telles que l'argent et le fer qu'il convient d'éliminer de façon à satisfaire aux exigences du marché.

Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Les deux électrodes plongent dans un électrolyte à $pH = 0$ (mélange acide sulfurique – acide crésolphénolsulfonique) contenant du sulfate stanneux (Sn^{2+} , SO_4^{2-}). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de 0,3 V et la densité de courant de 100 A.m^{-2} .

Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées en **Annexe 4**, E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c celui auquel est portée la cathode.

B-5-1-1-1- Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageable(s) à l'anode.

B-5-1-1-2- Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de l'anode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?

B-5-1-2-1- Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageable(s) à la cathode.

B-5-1-2-2- Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de la cathode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?

B-5-2-1- Sous quelle forme récupère-t-on le fer en fin d'électrolyse ?

B-5-2-2- Sous quelle forme récupère-t-on l'argent en fin d'électrolyse ?

B-5-3- Justifier le terme de procédé à anode soluble. Pour quel autre métal ce procédé est-il aussi utilisé ?

B-5-4- Evaluer la surtension cathodique du couple H^+/H_2 sur l'électrode d'étain. Comment appelle-t-on un tel système ?

B-5-5- Le rendement en courant de l'opération de raffinage étant de 88 %, calculer la masse d'étain qui se dépose sur une plaque d'étain de dimension 2 m sur 3 m, pendant une durée de 15 minutes.

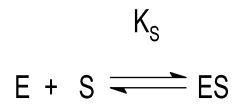
B-5-6- Certaines impuretés présentes peuvent former, lors de l'électrolyse, une couche qui adhère à l'anode et la passive. Ceci entraîne l'accroissement de la tension appliquée à la cellule, il est alors nécessaire de brosser régulièrement celle-ci. Expliciter le terme de passivation.

Partie C : Des ressources animales marines

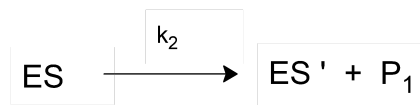
Le dépeçage du poisson comme le thon est une opération difficile qui peut être rendue plus aisée grâce à des enzymes : les peptidases. Placé dans un bain tiède d'un mélange de peptidases pendant quelques minutes, la peau peut être retirée presque intégralement avec de simples jets d'eau.

La papaïne (E) est une peptidase dont l'action sur un substrat (S) peut-être modélisée par le schéma suivant :

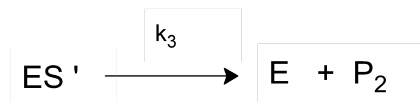
Formation d'un complexe enzyme-substrat ES : Equilibre rapidement établi, constante d'équilibre K_S



Etape de constante de vitesse k_2 :



Etape de constante de vitesse k_3 :



C-1- Donner les principales caractéristiques d'un catalyseur.

C-2- Donner la vitesse v de formation de P_2 en fonction des constantes de vitesse k_i et de certaines concentrations.

C-3- Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à l'espèce ES' . En déduire une relation entre les concentrations en ES , en ES' et les constantes de vitesse k_2 et k_3 .

C-4- Ecrire la conservation de la matière pour l'enzyme. On notera $[E]_0$ la concentration totale en enzyme (sous toutes ses formes).

C-5- Montrer que la vitesse v de formation de P_2 peut se mettre sous la forme $v = \frac{A[S]}{B + [S]}$ où A et B sont des constantes qui dépendent de k_2 , k_3 , K_S , $[E]_0$ et C° . Donner les expressions de A et de B.

C-6- Lorsque la concentration en substrat est très élevée ($[S] \gg B$), la vitesse de formation de P_2 tend vers une valeur limite v_m .

C-6-1- Exprimer v_m en fonction des données.

C-6-2- Dans ces conditions de saturation de substrat, exprimer le rapport $[E]_0/[ES']$.

C-7- L'étude expérimentale fournit une valeur de la vitesse pour différentes valeurs de concentration en substrat.

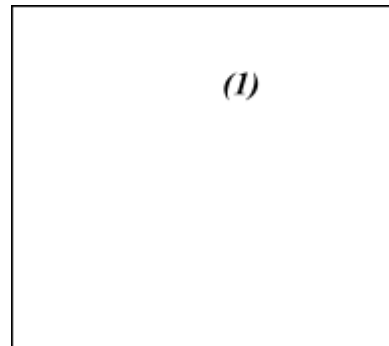
C-7-1- Proposer un tracé permettant d'exploiter les données et d'accéder aux valeurs de A et B.

C-7-2- On obtient $B = 2,62 \text{ mol.L}^{-1}$, $A/[E]_0 = 0,096 \text{ s}^{-1}$ et $[E]_0/[ES'] = 2,44$ dans les conditions de saturation de substrat. Calculer les valeurs des constantes k_2 , k_3 et K_S .

Partie D : Synthèse énantiosélective d'un agent « antifouling » naturel

Si on ne les protège pas, les coques des navires, les bouées, les cages d'aquaculture, etc sont rapidement colonisées par les organismes marins comme les crustacés, les algues ou les mollusques. Les agents « antifouling » ou anti-biosalissures tels que le cuivre (dès le début de notre ère) et les composés organoétain (dès les années 1950) ont largement été utilisés. Ces derniers se sont révélés toxiques et sont totalement interdits depuis 2008.

En 1996, un sesquiterpène (**1**), le 10-isocyano-4-cadinène a été isolé



par un groupe de chercheurs à partir d'une espèce de nudibranche (mollusque gastéropode marin) et ses propriétés « antifouling » ont été mises en évidence. On s'intéresse ici à la première synthèse énantiosélective du 10-isocyano-4-cadinène par Nishikawa K. *et al.* (Org. Lett., vol12, N°5, 2010, 904-907).

Des représentations simplifiées des molécules pourront être utilisées pour l'écriture des mécanismes réactionnels.

D-1- Aspect stéréochimique

D-1-1- Repérer par un astérisque les carbones asymétriques du composé (**1**).

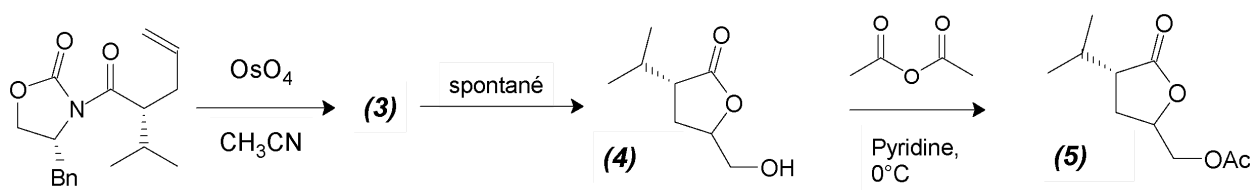
D-1-2- Combien de stéréoisomères de configuration possède le composé (**1**)

D-1-3- Donner la configuration absolue de chaque carbone asymétrique. On donnera pour chaque carbone l'ordre de priorité retenu pour ses divers substituants.

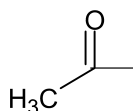
D-1-4- Que signifie le symbole (+) dans (+)-10-isocyano-4-cadinène ?

D-2-Formation du composé (5)

Le composé (**5**) est préparé en deux étapes selon la séquence réactionnelle suivante :



L'abréviation Ac désigne le groupe acétyle :



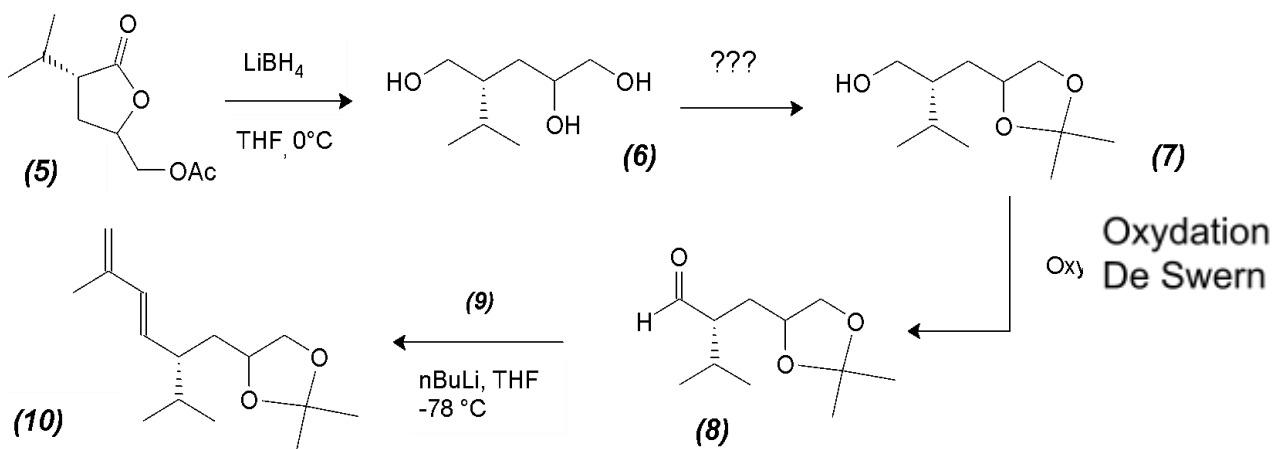
L'abréviation Bn désigne le groupe benzyle.

D-2-1- Donner la formule topologique du composé (3).

D-2-2- Quelle(s) fonction(s) possède le composé (4) ?

D-3- Formation du composé (10)

Le composé (10) est préparé en quatre étapes selon la séquence réactionnelle suivante :



D-3-1- Quel type de réaction réalise-t-on avec LiBH_4 ?

D-3-2-1- Proposer un réactif et des conditions opératoires pour réaliser la transformation (6)→(7). Quel est le nom donné à cette réaction ?

D-3-2-2- Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention de (7) à partir de (6).

D-3-3- Le composé (7) est oxydé dans des conditions douces (Swern) pour donner l'aldéhyde (8). Donner la formule topologique du produit que l'on obtiendrait si on utilisait un oxydant fort ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par exemple) pour cette étape ?

D-3-4-1- Le réactif (9) est préparé par action du phosphite de triéthyle ($\text{P}(\text{OEt})_3$) sur le 3-chloro-2-méthylprop-1-ène. A l'aide du schéma de Lewis de $\text{P}(\text{OEt})_3$, justifier la nucléophilie du phosphite de triéthyle. En déduire la formule topologique du cation (9)

D-3-4-2- Cette réaction nécessite un chauffage à reflux assez long (9 jours). Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?

D-3-4-3- Faire un schéma soigné et annoté d'un montage à reflux.

D-3-4-4- L'action du butyllithium sur (9) donne un composé (9'). Donner sa formule topologique.

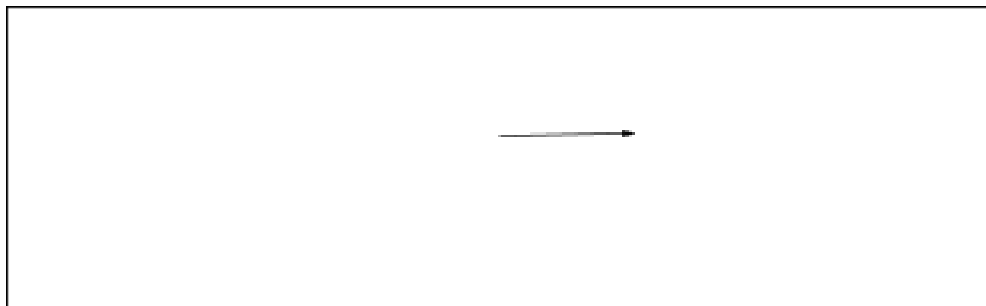
D-3-4-5- A quelle réaction classique, le passage de (8) à (10) peut-il s'apparenter ?

D-3-4-6- Déterminer la configuration de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ non terminale du composé (10).

La réaction ne forme que ce stéréoisomère de **(10)**, comment qualifie-t-on une telle réaction ?

D-3-4-7- Quel est le rôle et l'utilité de l'étape **(6)→(7)** ?

Le composé **(10)** est ensuite transformé en composé **(11)** selon une séquence réactionnelle qui ne sera pas étudiée :



D-4-Formation du composé (12)

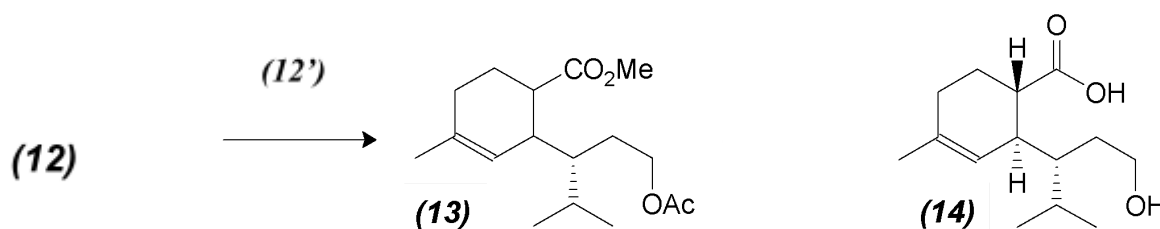
Le composé **(11)** est traité par de l'anhydride éthanoïque, à 0°C, en présence de triéthylamine Et₃N. Après différents lavages, extractions, on isole le composé **(12)**.

D-4-1- Donner la formule topologique du composé **(12)**.

D-4-2- Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de **(12)**. Quel est le rôle de la triéthylamine ?

D-5- Formation du composé (14)

Le composé **(14)** est préparé en trois étapes selon la séquence réactionnelle suivante :



D-5-1- Dans l'étape **(12)→(13)** on réalise une réaction de Diels-Alder entre **(12)** et **(12')**. Le spectre RMN du ¹H du composé **(12')**, de formule brute C₄H₆O₂, réalisé dans CDCl₃ donne plusieurs massifs regroupés dans le tableau suivant :

Signal	déplacement chimique	intégration	allure du signal	Couplages
a	3,76 ppm	3H	singulet	
b	5,83 ppm	1H	doulet de doublet	1,5 Hz ; 10,6 Hz
c	6,14 ppm	1H	doulet de doublet	10,6 Hz ; 17,4 Hz

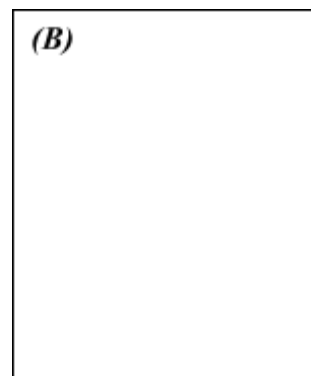
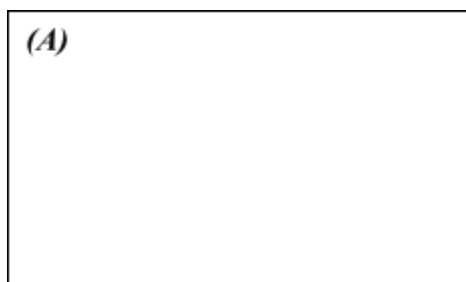
d	6,40 ppm	1H	doublet de doublet	1,5 Hz ; 17,4 Hz
---	----------	----	--------------------	------------------

Le spectre infrarouge de (**12'**) possède, entre autres bandes, les bandes caractéristiques suivantes : 1636 cm^{-1} et 1732 cm^{-1} .

Donner la formule topologique de (**12'**). Attribuer à chaque signal RMN le (ou les) proton(s) correspondant de (**12'**) en prenant soin de justifier la multiplicité des signaux. Interpréter les données infrarouges.

D-5-2- La réaction forme un régioisomère de (**13**) minoritaire. Donner sa formule topologique.

D-5-3- Pour comprendre la régiosélectivité observée, on se propose d'étudier la réaction entre l'acrylate de méthyle (**A**) et le 2-méthylpenta-1,3-diène (**B**). Pour chaque molécule, on donne l'énergie des orbitales frontières (la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV)) ainsi que les coefficients relatifs aux orbitales atomiques pour chaque atome numéroté i , obtenus par la méthode de Hückel simple.



(A)	BV	Energie	Atome 1'	Atome 2'	Atome 3'	Atome 4'
		$\alpha - 0,436\beta$	0,67	-0,29	-0,54	0,38
(B)	HO	$\alpha + \beta$	-0,58	-0,58	0	0,58
	BV	Energie	Atome 1	Atome 2	Atome 3	Atome 4
		$\alpha - 0,71\beta$	0,55	-0,39	-0,34	0,63
	HO	$\alpha + 0,48\beta$	0,65	0,31	-0,40	-0,52

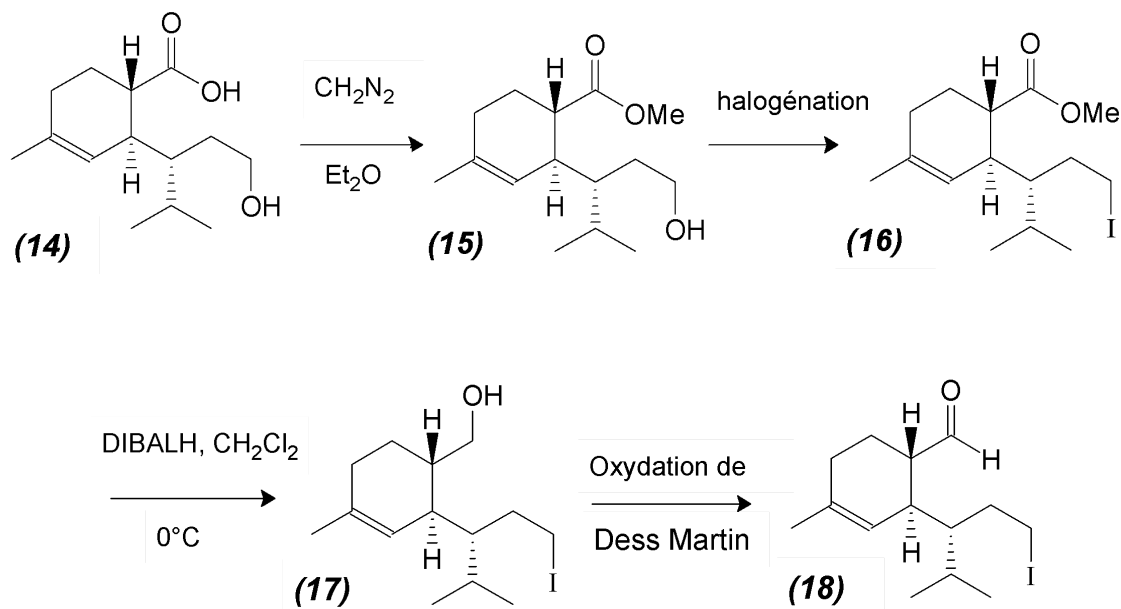
D-5-3-1- Donner les deux produits régioisomères obtenus par réaction de Diels-Alder entre le composé (**A**) et le composé B (**B**).

D-5-3-2- Quelle est l'interaction orbitalaire la plus favorable ? Justifier

D-5-3-3- Un des produits est majoritaire, préciser lequel et expliquer la régiosélectivité de la réaction.

D-6- Formation du composé (18)

Le composé (14) subit la suite de transformations suivante :

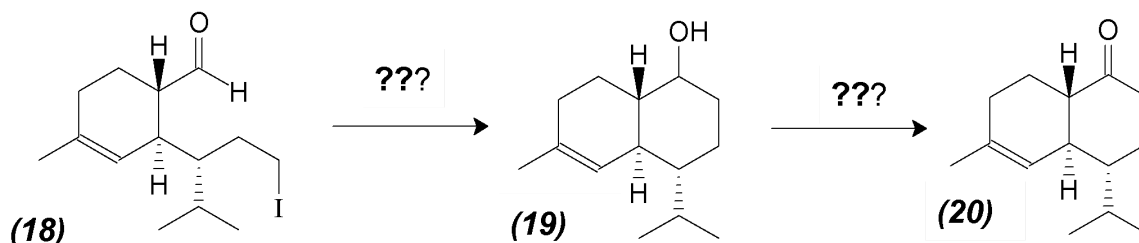


D-6-1- Donner le schéma de Lewis de la molécule de diazométhane CH_2N_2 .

D-6-2- Quel est le proton le plus acide de la molécule (14) ? La première étape de cette réaction est une réaction acide base entre (14) et le diazométhane : écrire l'équation de la réaction.

D-6-3- Proposer un mécanisme pour la formation de (15) sachant que l'on observe un dégagement gazeux lors de la réaction. Quel est ce gaz formé ?

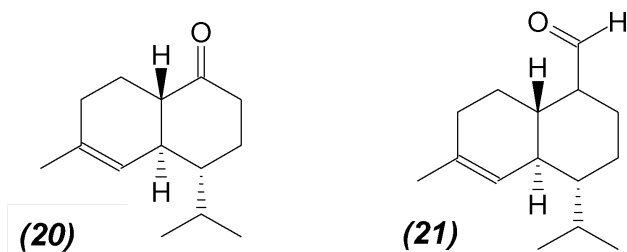
D-7- Formation du composé (20)



D-7-1- A partir du composé (18) comme seul réactif organique, des solvants et des réactifs inorganiques nécessaires, proposer une séquence réactionnelle (réactifs, solvants, conditions opératoires) permettant l'obtention du composé (19).

D-7-2- Proposer un réactif permettant le passage de (19) à (20). Quel type de réaction réalise-t-on ?

Après plusieurs réactions, non étudiées ici, le composé **(20)** est transformé en composé **(21)** :



D-8- Formation du composé (24)

D-8-1- L'action du tert-butanolate de potassium (tBuOK) sur le composé **(21)** mène à un anion **(22)**. Donner la formule topologique de cet anion et justifier sa stabilité.

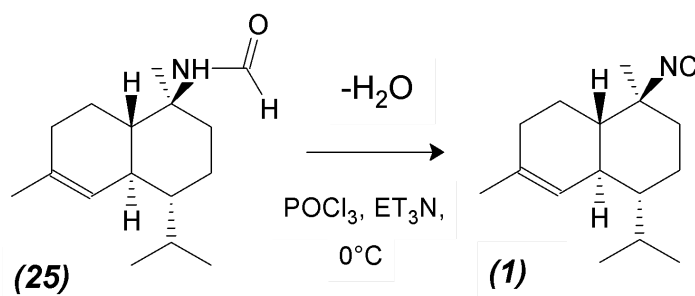
(23)

D-8-2- On ajoute à l'anion **(22)** le composé **(23)** dont la formule est donnée ci-contre ; on isole alors le composé **(24)**. Donner la formule topologique de **(24)** ainsi que le mécanisme de sa formation.

D-8-3- Citer un scientifique ayant participé à la découverte du benzène ou à la description de sa structure électronique?

D-9- Obtention du (+)-10-isocyano-4-cadinène

Après quatre étapes non détaillées, on obtient le composé **(25)** de formule brute $C_{16}H_{27}NO$ qui subit une déshydratation pour donner le sesquiterpène **(1)** recherché de formule brute $C_{16}H_{25}N$:



Le protocole opératoire est donné ci-dessous :

« 6,3 mg du composé **(25)** sont dissous dans 2,5 mL de dichlorométhane, et l'ensemble est refroidi à 0°C sous atmosphère inerte. Un excès de POCl_3 et de Et_3N est ajouté au mélange réactionnel qui est agité 30 minutes. L'agitation est poursuivie 1 heure à température ambiante, puis le mélange est refroidi avec de l'eau froide et extrait à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies, lavées avec une solution de chlorure de sodium à 10%, puis séchées. Après extraction du solvant à l'évaporateur rotatif, la purification de **(1)** par chromatographie sur colonne de silice (éluant : acétate d'éthyle 99 : Ethanol 1) donne 5,5 mg de **(1)** qui se présente sous l'aspect d'une huile incolore de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = +59,8^\circ\text{dm}^{-1}\text{g}^{-1}\text{mL}$. »

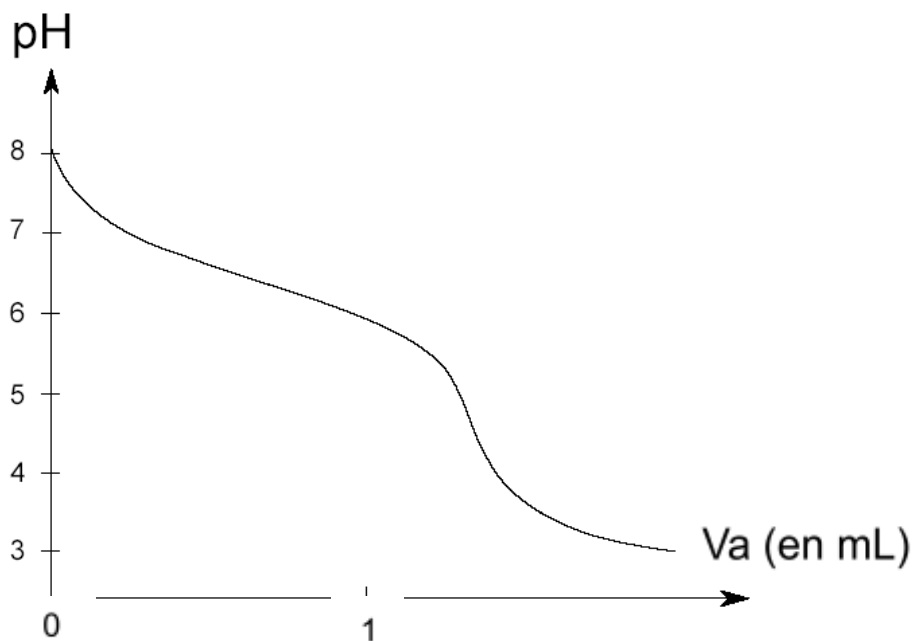
D-9-1- Calculer le rendement de cette étape.

D-9-2- Quel réactif peut-on utiliser pour sécher la phase organique ?

D-9-3- Rappeler en quelques lignes le principe de la séparation par chromatographie sur colonne.

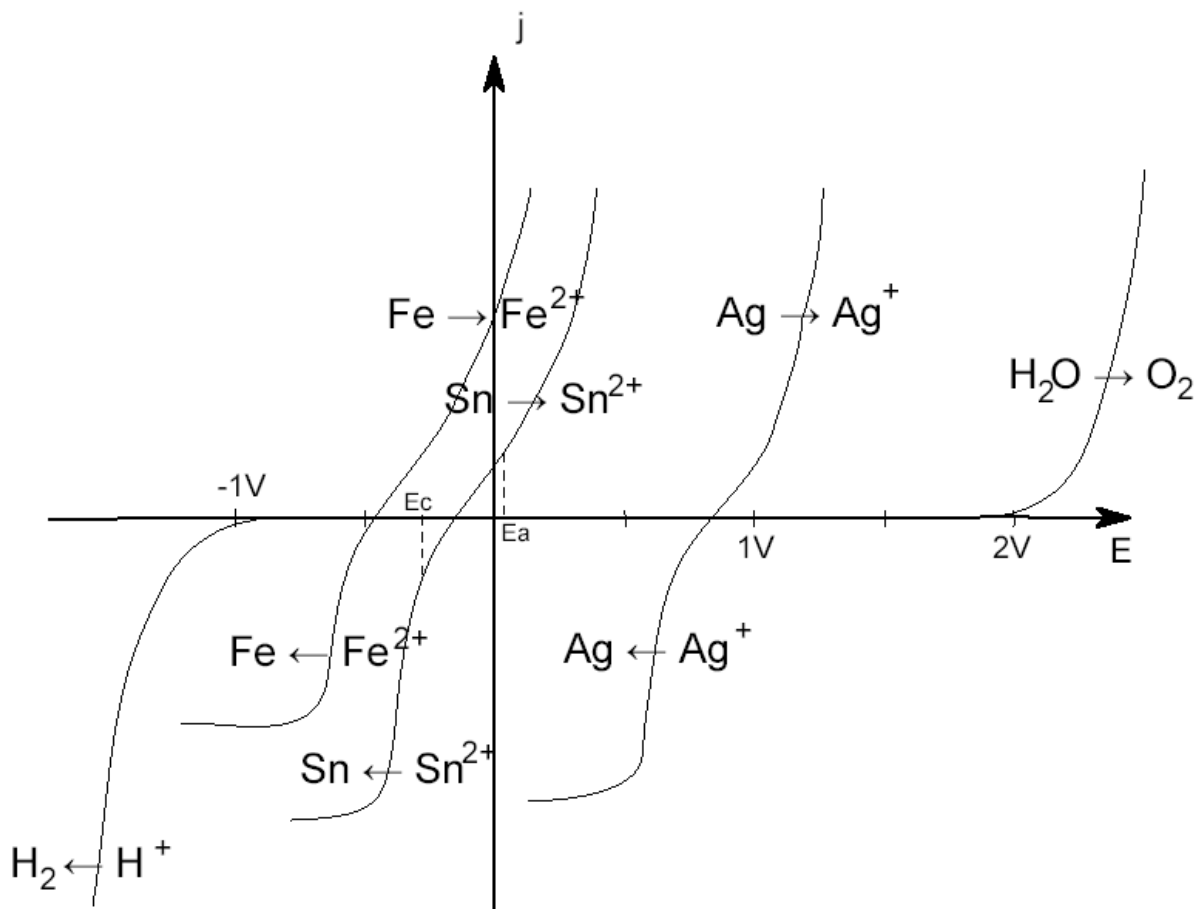
D-9-4- Quel appareil de mesure utilise-t-on pour la détermination expérimentale d'un pouvoir rotatoire?

Annexe 1



Suivi pH métrique du titrage de 200,0 mL d'eau de mer par de l'acide chlorhydrique de concentration molaire $c = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$

Annexe 4



Courbes intensité-potentiel (en ordonnée densité de courant en A/cm^2 , en abscisse potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'ENH en V)

E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c potentiel auquel est portée la cathode.

Document à rendre avec la copie
Annexe 2

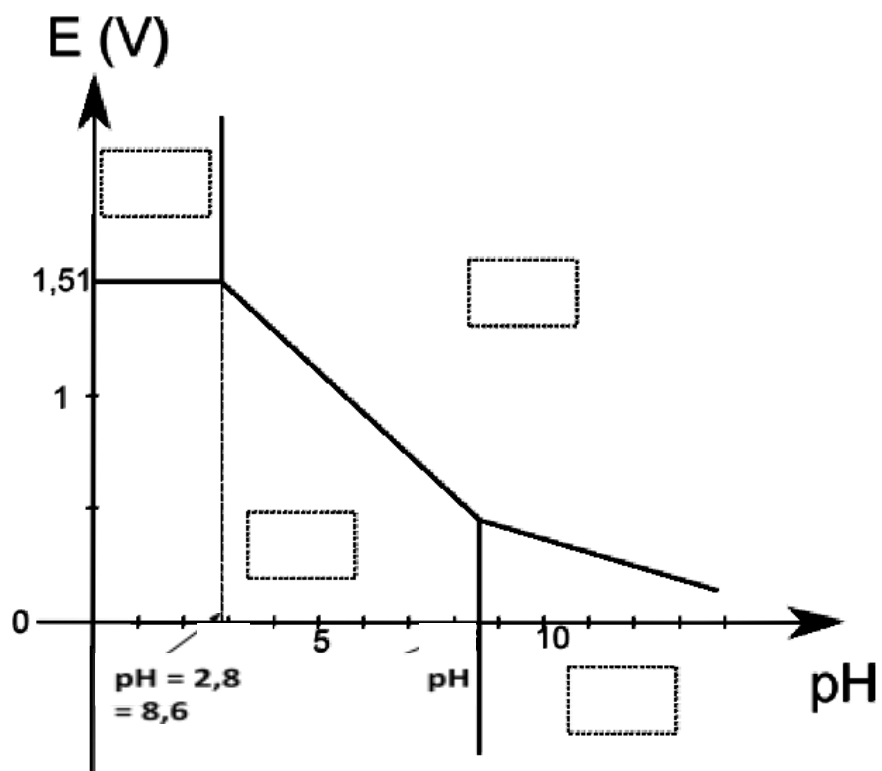


Diagramme potentiel- pH simplifié du Manganèse

Document à rendre avec la copie

Annexe 3

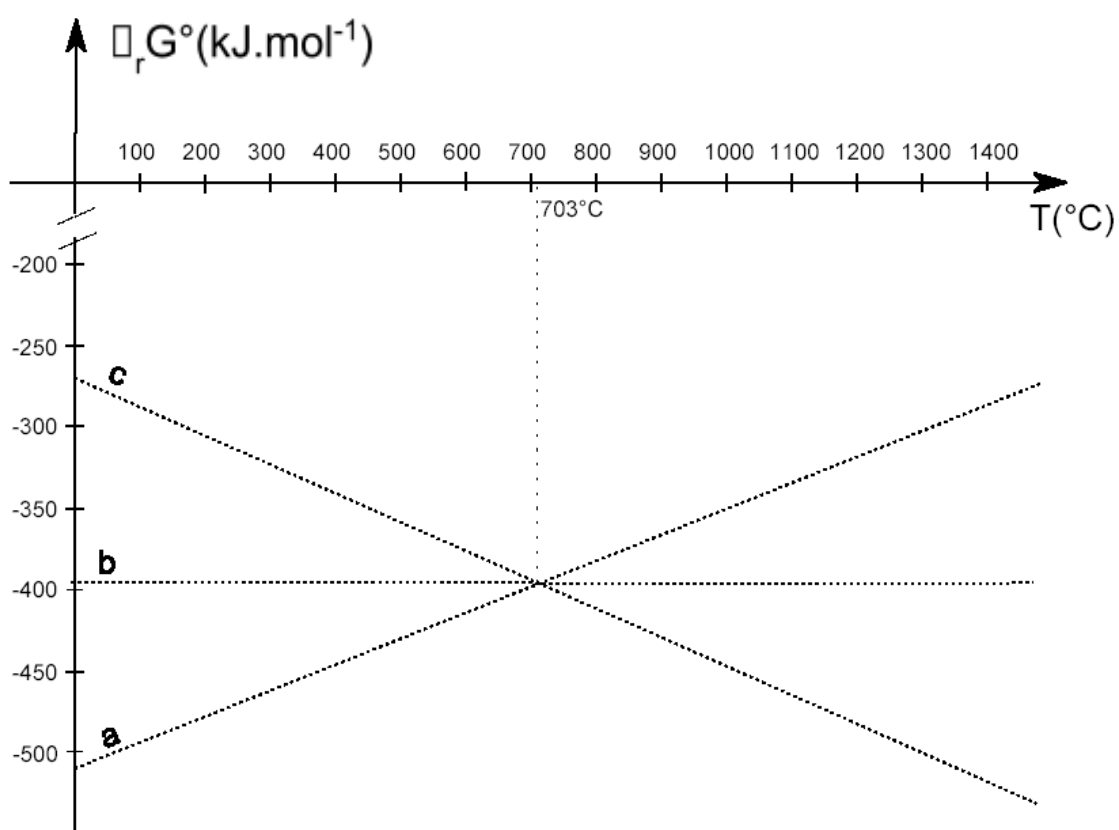


Diagramme d'Ellingham : les droites a, b et c correspondent aux couples du carbone et de ses oxydes.