

CHIMIE
Durée : 2 heures

Rappel : l'usage de la calculatrice est autorisé.

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

Le sujet comporte huit pages et une annexe recto-verso. La feuille sur laquelle sont les deux annexes est à numéroté et rendre avec la copie.

Cette épreuve est constituée de quatre parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes.

Les données nécessaires à la résolution des différentes parties sont placées en fin de sujet en page 5.

Les correcteurs tiendront compte dans la notation, du respect des consignes, du soin, de la rédaction, de l'orthographe et de la présentation.

1. TRAITEMENT DE L'EAU PAR OXYDATION À L'OZONE

L'eau est la ressource naturelle la plus importante de la planète. Cependant toutes les eaux ne sont pas nécessairement aptes à la consommation humaine.

Outre les pollutions secondaires, elles contiennent souvent des polluants beaucoup plus dangereux, tels que virus, bactéries, parasites ou autres micropolluants impossibles à éliminer en faisant appel à des technologies de filtration simples. Ces microorganismes et polluants toxiques peuvent être oxydés de manière écologique en faisant appel à l'ozone.

1.1 Écrire la configuration électronique de l'atome d'oxygène dans son état fondamental.

1.2 Donner la représentation de Lewis de la molécule d'ozone O_3 .

1.3 Expérimentalement, on constate que la longueur des liaisons oxygène – oxygène est identique dans ce composé. Proposer une explication.

1.4 Le diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément fer est donné en **annexe 1 (à rendre avec la copie)**.

Il est limité aux espèces suivantes :

- en solution : Fe^{2+} , Fe^{3+}
- à l'état solide : Fe, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$

Ce diagramme est construit pour une valeur de concentration d'espèce dissoute totale :

$$C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

1.4.1 Calculer les pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (II) et de l'hydroxyde de fer (III).

1.4.2 Les composés inorganiques tels que le fer peuvent aussi générer un goût et une odeur désagréables à l'eau. La dissolution d'ozone dans l'eau permet d'éliminer les traces d'ions Fe^{2+} . L'ozone O_3 appartient au couple oxydant-réducteur $\text{O}_{3(\text{aq})} / \text{O}_{2(\text{aq})}$.

1.4.2.1 Écrire la demi-équation électronique en milieu acide de ce couple.

1.4.2.2 Donner l'expression du potentiel d'oxydoréduction de ce couple en fonction du pH.

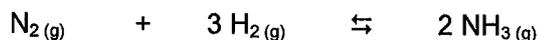
1.4.2.3 On a tracé, en pointillés, la droite frontière correspondant au couple $\text{O}_{3(\text{aq})} / \text{O}_{2(\text{aq})}$ sur le diagramme potentiel-pH de l'élément fer **ANNEXE 1 (à rendre avec la copie)**. Par convention sur la droite frontière, on pose $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Faire apparaître sur ce diagramme les zones de prédominance de l'oxydant et du réducteur de ce couple.

1.4.2.4 Expliquer comment l'ozone permet d'éliminer les traces d'ions Fe^{2+} .

1.4.2.5 Écrire l'équation de la réaction correspondante si le pH est supérieur à 2.

2. SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

La réaction de synthèse de l'ammoniac a pour équation :



A 298 K, l'enthalpie standard de la réaction vaut : $\Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

A 298 K, l'enthalpie libre standard de la réaction vaut : $\Delta_r G^\circ = -33,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2.1 Calculer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K.

2.2 Pour favoriser la synthèse de l'ammoniac, préciser en justifiant s'il faut travailler :

- à haute ou basse température ;
- à haute ou basse pression.

2.3 En fait, on effectue industriellement la transformation chimique à une température de 723 K sous une pression de 300 bars avec un catalyseur à base de fer.

2.3.1 On fait réagir 1,0 mol de $\text{N}_{2(\text{g})}$ avec 3,0 mol de $\text{H}_{2(\text{g})}$ à la température de 723 K. L'avancement de la réaction, lorsque l'équilibre est établi, est $x_{\text{eq}} = 0,60 \text{ mol}$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre à cette température.

2.3.2 Préciser si ces conditions sont cohérentes avec les réponses de la question 2.2. Justifier les conditions choisies industriellement.

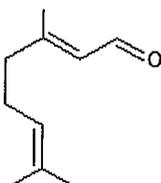
3. SATURATION DE LA THYROÏDE PAR L'IODURE DE POTASSIUM

En cas d'accidents nucléaires, en prévention de l'accumulation d'iode radioactif au niveau de la thyroïde, les autorités compétentes distribuent des plaquettes de comprimés d'iodure de potassium. Après avoir vérifié la conformité de la composition en iodure de potassium d'un comprimé, indiquer le nombre de comprimés que doit prendre un adulte conformément aux prescriptions de l'OMS. Les documents 1, 2, 3 et 4 sont relatifs au sujet.

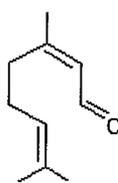
4. ÉTUDE DES COMPOSÉS DU CITRAL EN CHIMIE ORGANIQUE

Le citral est un des composés principaux de l'huile de mélisse. Ce composé est un mélange de géranial encore appelé α -citral et de néral, le β -citral. Les questions 4.2 et 4.3 sont indépendantes.

4.1 Les formules de ces deux composés sont les suivantes :



géranial



néral

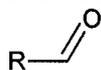
4.1.1 Préciser la relation de stéréoisomérisie qui lie ces deux molécules.

4.1.2 Justifier de l'existence ou non d'un pouvoir rotatoire.

4.1.3 Préciser, en justifiant, le composé le plus stable à température ambiante.

4.2 Le géranial est un des réactifs de la synthèse de la vitamine A. Les étapes de cette synthèse sont données dans le document 5 où le géranial est noté B.

4.2.1 Dans cette question, on pourra noter le géranial :



Écrire les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la formation :

- de A ;
- de C.

4.2.2 En déduire la formule topologique de C.

4.2.3 Nommer la réaction qui conduit à la formation de D. Donner la formule topologique de D.

4.2.4 Citer la famille à laquelle appartient le composé F.

4.2.5 Donner la formule topologique de H, sachant que sa formule brute est $C_{15}H_{24}O$.

4.2.6 L'action de la potasse sur le composé J conduit à la formation du composé K.

4.2.6.1 Donner le nom de cette réaction.

4.2.6.2 Préciser les caractéristiques de cette réaction.

4.2.6.3 Écrire la formule topologique du composé K.

4.3 Le néral est un des réactifs de la synthèse du moénocinol. Dans le document 6, on s'intéresse aux étapes du début de cette synthèse.

4.3.1 La première étape conduit à la formation du nérol. Le spectre RMN 1H du nérol, enregistré dans $CDCl_3$ sur un appareil de 200 MHz, présente, entre autres, trois signaux caractéristiques dans la région comprise entre 4 et 6 ppm :

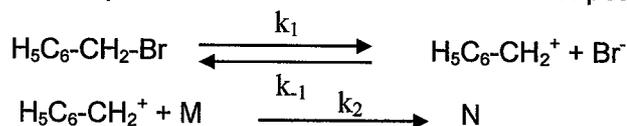
- doublet (intégration : 2H) entre 4,1 et 4,2 ppm ;
- triplet (intégration : 1 H) vers 5,1 ppm ;
- triplet (intégration : 1 H) vers 5,4 ppm.

À l'aide de la table de valeurs de déplacements chimiques ci-dessous, attribuer ces signaux et justifier leur multiplicité.

proton	δ (ppm)
R-CH ₃	0,8 - 1
R-CH ₂ -R'	1,2 - 1,4
R ₃ CH	1,4 - 1,7
R-CH ₂ -OH	3,3 - 3,4
R-OH	0,5 - 6
RCH=CH ₂	4,5 - 6,3
R ₂ C=CHR' (acyclique)	4,5 - 8
-CH=CH- (cyclique)	5,2- 6,0
CH ₃ -CR'=CR ₂	1,6 - 2

4.3.2 M est la base conjuguée du nérol. Donner la formule semi-développée de M.

4.3.3 Sachant que le mécanisme de la formation de N peut s'écrire :



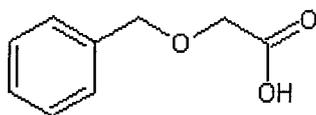
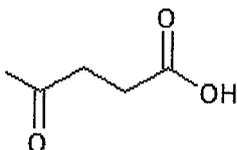
4.3.3.1 Préciser les conditions d'application de l'approximation de l'état quasi stationnaire (A.E.Q.S.).

4.3.3.2 En appliquant l'A.E.Q.S. sur l'intermédiaire réactionnel, montrer que la vitesse de cette réaction peut s'écrire :

$$v = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [H_5C_6-CH_2-Br] \cdot [M]}{k_{-1} \cdot [Br^-] + k_2 \cdot [M]}$$

4.3.3.3 Déterminer l'ordre de la réaction si l'étape (1) est cinétiquement limitante ($k_2 \cdot [M] \gg k_{-1} \cdot [Br^-]$).
Conclure.

4.3.4 Donner la formule topologique de N sachant que l'ozonolyse de N conduit à la formation de différentes molécules dont les formules topologiques sont les suivantes :



DONNEES VALABLES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

Élément	Symbole	Z
Hydrogène	H	1
Azote	N	7
Oxygène	O	8

Couple oxydant / réducteur	Potentiel standard à 25 °C (en V)
O ₃ / O ₂	2,07
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	0,77

$$\frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

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

Pression standard de référence $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_w = 10^{-14}$

Produits de solubilité à 25°C :

	K_s
Fe(OH) ₂	$10^{-15,1}$
Fe(OH) ₃	10^{-38}

Document 1 : dosage des ions iodure

Les ions iodure réagissent avec les ions argent d'une solution étalonnée de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) pour donner un précipité d'iodure d'argent $\text{AgI}_{(s)}$.

Un comprimé d'iodure de potassium est dissous dans 100 mL d'eau, on obtient la solution S. On dose les ions iodure contenus dans une prise d'essai $V_0 = 20 \text{ mL}$ de solution S à l'aide d'une solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ placée dans une burette.

Ce dosage est suivi par une méthode potentiométrique au cours de laquelle on relève la différence de potentiel U entre l'électrode d'argent et une électrode de référence plongeant dans la solution à titrer en fonction le volume V_1 de solution titrante versée.

On obtient la courbe représentée en **ANNEXE 2 (à rendre avec la copie)**.

Document 2: contamination à l'iode 131

La thyroïde est une glande, située dans la région cervicale antérieure, appliquée contre le larynx et la partie supérieure de la trachée. La fonction principale de cette glande est la sécrétion d'hormones à partir de l'iode alimentaire qui se fixe temporairement sur celle-ci.

Dans le cas d'un accident nucléaire, de nombreux radionucléides volatils, produits de fission, peuvent être relâchés dans l'environnement. L'un des plus communs est l'iode 131, de symbole ^{131}I . Il a la particularité d'être facilement assimilé par la thyroïde, et est de ce fait susceptible de provoquer des cancers de la thyroïde.

En saturant le corps avec une source d'iode non radioactif avant l'exposition, on observe que l'absorption d'iode ^{131}I radioactif diminue d'au moins un facteur 90. Ainsi, en cas de contamination radioactive de l'environnement par l'iode 131, l'administration préventive d'iodure de potassium permet de saturer la thyroïde en iode stable (non radioactif), l'iode 127, afin d'empêcher l'iode radioactif de s'y accumuler et d'y favoriser l'apparition d'un cancer.

Document 3 : comprimé d'iodure de potassium

En France, les comprimés d'iodure de potassium KI sont préparés par la Pharmacie Centrale des Armées sous la forme de plaquettes de 10 comprimés sécables dont la durée de conservation est de 5 à 7 ans.



On donne la masse molaire de K : 39 g.mol^{-1}

Document 4 : recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (1999)

Un comprimé d'iodure de potassium est efficace si sa prise est effectuée au maximum 24 heures après l'exposition à l'iode radioactif.

Masse de l'élément iode à ingérer dans le cadre de la prévention radiologique :

Enfant de plus de 12 ans et adulte : 100 mg

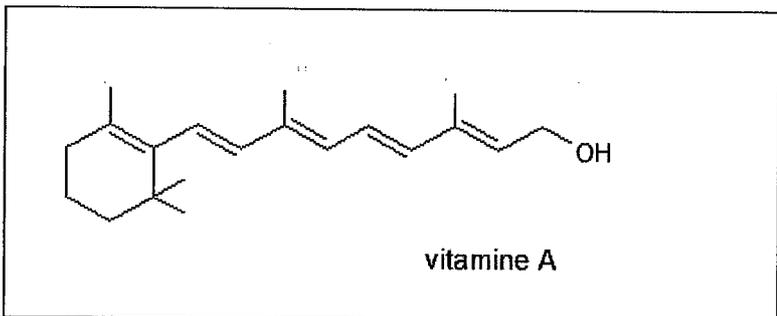
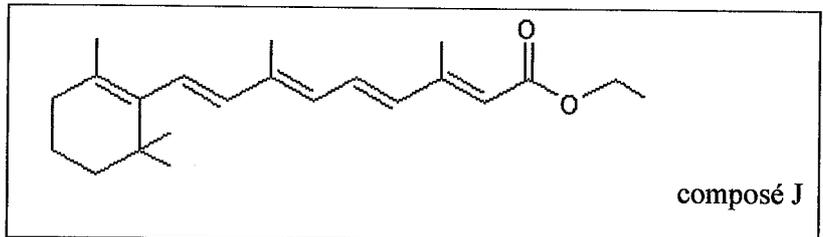
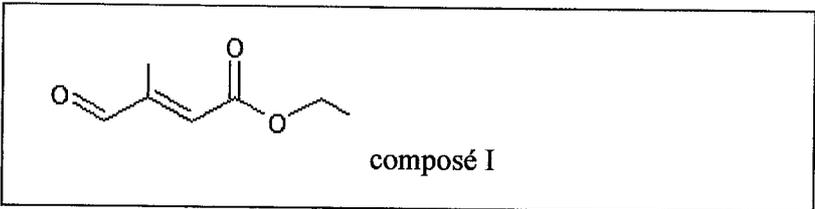
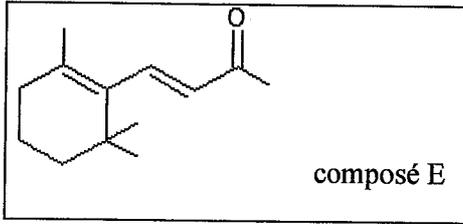
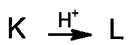
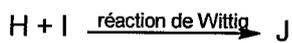
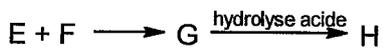
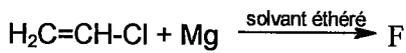
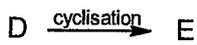
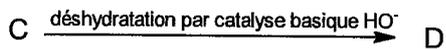
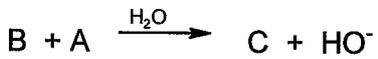
Enfant de 36 mois à 12 ans : 50 mg

Nourrisson de 1 à 36 mois : 25 mg

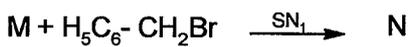
Nouveau-nés de moins de 1 mois : 12,5 mg

Un surdosage peut entraîner vomissements, maux de ventre et diarrhées.

Document 5 : synthèse de la vitamine A décrite en 1893 par Ferdinand Tiermann

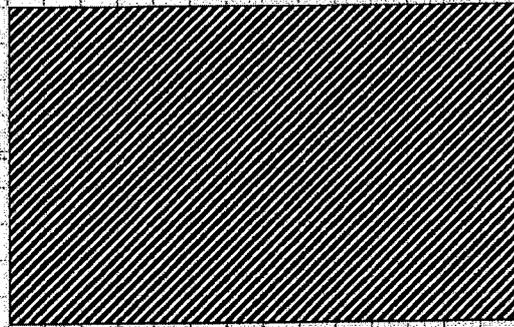


Document 6 : début de la synthèse du moénocinol à partir du néral



NOM :
Prénoms :
N° CANDIDAT :
Épreuve de :

SIGNATURE



CONCOURS AGRO-VETO

ÉPREUVE DE :

Commentaire du jury :

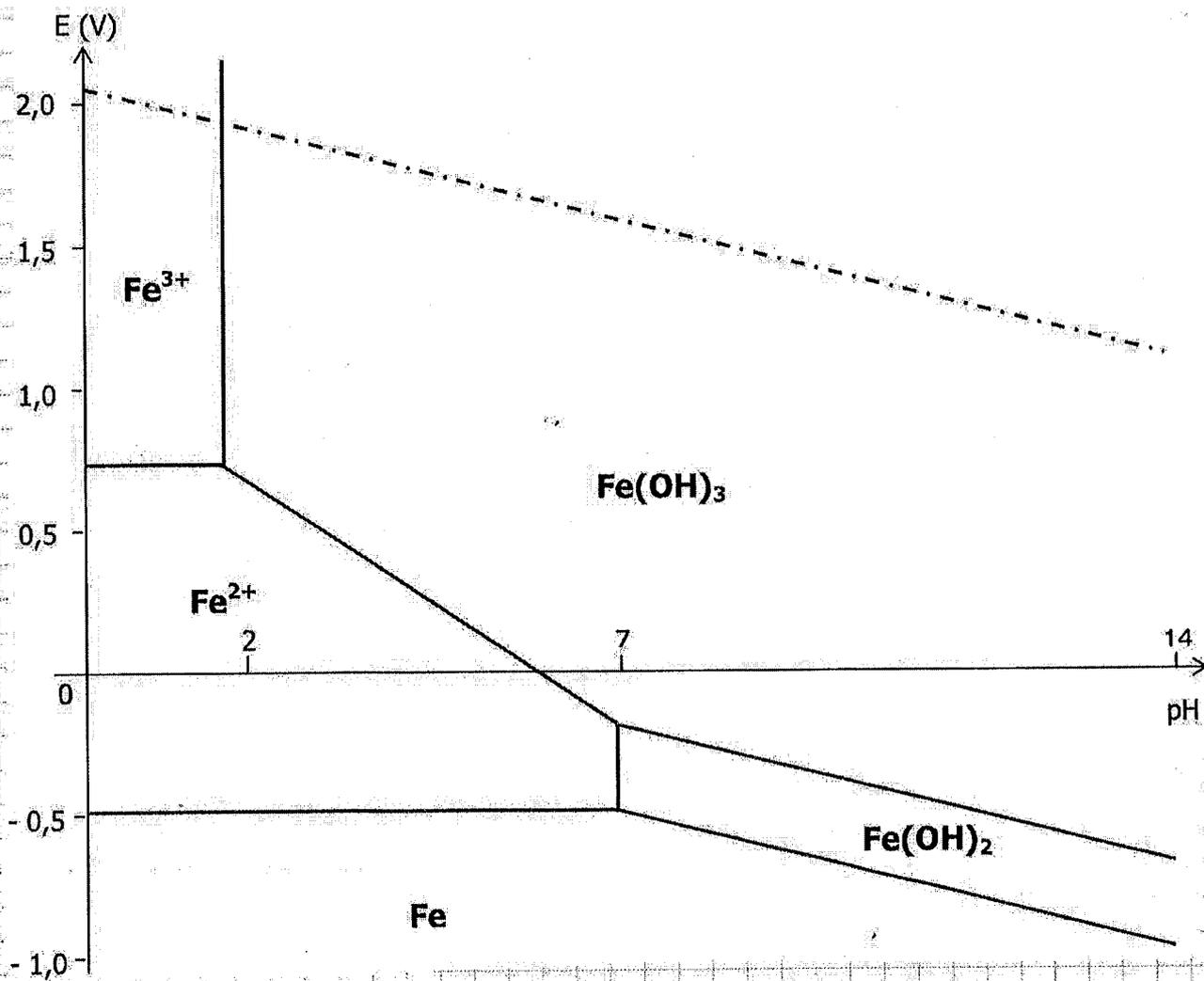
NOTE / 20

ANNEXE 1 (A rendre avec la copie)

Feuillet n° /
(par exemple
pour 3 feuillets :
numéroter les
feuillets ainsi :
1/3, 2/3, 3/3)

Ne rien inscrire
dans la marge

Diagramme potentiel pH du fer à $C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$



NE RIEN INSCRIRE DANS CETTE BANDE

Ne rien inscrire
dans la marge

ANNEXE 2 (A rendre avec la copie)

Suivi potentiométrique du dosage d'un volume V_0 de la solution S par une solution de nitrate d'argent

