

CHIMIE

Durée : 2 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé

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, le candidat doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 11 pages numérotées de 1 à 11.

***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.***

*Ce sujet porte sur un thème commun : les polluants et les techniques de dépollution.*

*Il est constitué de 4 parties indépendantes et à l'intérieur de ces parties, certaines questions sont elles-mêmes indépendantes.*

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

.....

On se propose d'étudier dans ce problème quelques aspects de la chimie des polluants (provenant des polluants industriels gazeux, de la biodégradation des pesticides et de l'industrie textile), ainsi que des techniques existantes de dépollution, notamment la synthèse de molécules-cages, les cryptophanes, capables de piéger certains polluants comme le méthane ou les CFC.

**Partie A - Polluant provenant des polluants industriels gazeux : acidification des lacs et chaulage**

Les polluants gazeux industriels se combinent à l'humidité de l'air, se transforment en acides forts sulfurique et nitrique, et retombent sous forme de précipitations. Ces pluies acides abaissent progressivement la valeur du  $pH$  de l'eau des lacs qui sont dits acides quand cette valeur devient inférieure à 6, entraînant alors une modification de la flore et la faune aquatique.

**Document 1 : Le chaulage**

Le chaulage consiste à déverser un produit qui neutralise l'acidité des eaux de surface. Ce produit est généralement de la calcite, moulue et complètement pré-dissoute dans l'eau ( $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ). Un chaulage à la calcite permet d'augmenter graduellement le  $pH$  des eaux à un niveau adéquat pour les organismes aquatiques proche de la neutralité.

Sources : <http://www.mddelcc.gouv/> ; <http://www.obvcapitale.org/> ; <http://espace.inrs.ca/>

Un lac au Canada, de longueur  $L = 300$  m, de largeur  $l = 200$  m, de profondeur  $h = 50$  m, présente un  $pH$  initial  $pH_i$  de valeur 4,5. Au bout de quinze ans de chaulage, une masse  $m$  de calcite égale à 5,7 tonnes a été déversée dans ce lac.

On supposera que le seul acide présent dans l'eau de pluie est l'ion oxonium  $H_3O^+$ , que le lac est parallélépipédique et que son volume  $V$  reste constant.

On ne tiendra pas compte de l'équilibre des espèces carbonatées avec le dioxyde de carbone de l'air, ni de l'influence de la flore et de la flore lacustre sur les concentrations de ces espèces carbonatées.

On notera  $pK_{a1}$  le  $pK_a$  du couple  $CO_2, H_2O_{(aq)} / HCO_3^-(aq)$  et  $pK_{a2}$  le  $pK_a$  du couple  $HCO_3^-(aq) / CO_3^{2-}(aq)$ .

1. Exprimer et calculer la concentration en quantité de matière en ions oxonium  $[H_3O^+]_i$  initialement présents dans le lac, ainsi que la concentration en quantité de matière en ions carbonate  $C_i = [CO_3^{2-}]_i$  introduits dans le lac par le chaulage.
2. Tracer le diagramme de prédominance à 10 % des espèces  $CO_2, H_2O_{(aq)}, HCO_3^-(aq)$  et  $CO_3^{2-}(aq)$ . En déduire quelle est l'espèce minoritaire dans l'état final si le chaulage permet d'atteindre un  $pH$  proche de la neutralité.
3. Calculer, en utilisant la méthode de la réaction prépondérante, le  $pH$  final du lac, noté  $pH_f$ . On utilisera les valeurs du  $pH$  initial  $pH_i$ , de la concentration initiale  $C_i$  en ions carbonate déterminée à la question 1 et de  $pK_{a1}$ . Toute démarche élaborée sera valorisée.
4. En déduire si le chaulage semble avoir permis le rétablissement complet de la faune aquatique dans ce lac.

### Partie B – Polluant provenant de la biodégradation des pesticides : dosage par étalonnage d'un polluant organique

Le paranitrophénol (PNP) est un polluant organique qui se forme lors de la biodégradation de certains pesticides. Une exposition excessive à ce composé peut provoquer une méthémoglobinémie c'est-à-dire une diminution de la capacité du sang à transporter le dioxygène dans les cellules. La valeur maximale de la concentration en PNP d'une eau potable autorisée par la commission européenne est  $0,1 \mu g.L^{-1}$ .

Un technicien d'un laboratoire de contrôle est chargé de doser par spectrophotométrie le PNP contenu dans une eau destinée à la consommation.

#### **Document 2** : Loi de Beer-Lambert

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C$$

Avec :

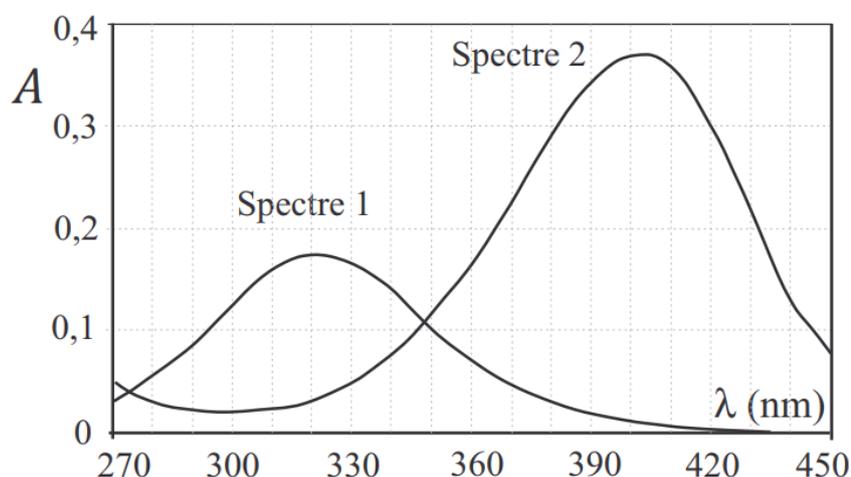
$A_\lambda$  : absorbance de la solution (sans unité) à la longueur d'onde d'étude  $\lambda$  ;

$\varepsilon_\lambda$  : coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire à la longueur d'onde d'étude  $\lambda$  (en  $mol^{-1}.L.cm^{-1}$ )

$l$  : longueur de la cuve (en cm) ;

$C$  : concentration en quantité de matière du soluté (en  $mol.L^{-1}$ ).

#### **Document 3** : Spectres d'absorption $A(\lambda)$ d'une solution de PNP à une concentration initiale apportée de $2,0.10^{-5} mol.L^{-1}$



Spectre 1 :  $pH$  tamponné à 5,0  
Spectre 2 :  $pH$  tamponné à 10,4

Une expérience de spectrophotométrie menée à une longueur d'onde  $\lambda = 400 \text{ nm}$  avec des cuves de longueur utile  $l = 1,0 \text{ cm}$  a permis de réaliser dans un premier temps le mesurage de l'absorbance  $A$  de solutions filles de PNP, notées  $S_i$ , de concentrations  $C_i$  et tamponnées à  $pH = 10,4$ .

Ces solutions  $S_i$  ont été préparées à partir d'une solution mère de PNP notée  $S_0$ , de concentration en masse  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ . On note  $V_i$  le volume de solution mère prélevé pour la préparation de la solution  $S_i$  et complété à un volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  à l'aide d'une solution tampon de  $pH = 10,4$ .

**Document 4** : Résultats des mesures d'absorbance des solutions filles

Solution $S_i$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
$V_i$ (en mL)	0,50	1,0	1,5	2,5	3,7
$A$	0,128	0,255	0,386	0,637	0,955

On réalise ensuite le mesurage de l'absorbance d'une solution  $S$  préparée par mélange d'un volume  $V_s = 25,0 \text{ mL}$  d'une eau dont on veut connaître la potabilité avec  $25 \text{ mL}$  de solution tampon de  $pH = 10,4$ . On mesure la valeur de l'absorbance de cette solution  $S$  :  $A(S) = 0,370$ .

- Identifier, de la forme acide ou de la forme basique du couple, celle qui est colorée. Préciser sa couleur.
- Tracer par régression linéaire sur votre calculatrice la droite d'étalonnage  $A = (C_i)$ ,  $C_i$  étant les concentrations des solutions filles ( $S_i$ ). Donner l'équation numérique de cette droite.
- En déduire si l'eau dosée est potable à la consommation vis-à-vis de sa teneur en PNP.

**Partie C - Polluant provenant de l'industrie textile : cinétique de dégradation d'un colorant rejeté dans l'environnement**

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les industries alimentaires, cosmétiques et cliniques, et tout particulièrement dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. En effet, chaque année, plus de 800 000 tonnes de colorants synthétiques sont produites dans le monde ; on estime qu'environ 10 % de ces colorants sont rejetés dans l'environnement. La plupart de ces composés sont des dérivés aromatiques difficilement biodégradables, toxiques et mutagènes. Comme les méthodes existantes de purification des eaux industrielles sont extrêmement coûteuses, des techniques alternatives de dépollution sont étudiées parmi lesquelles ces deux méthodes photochimiques :

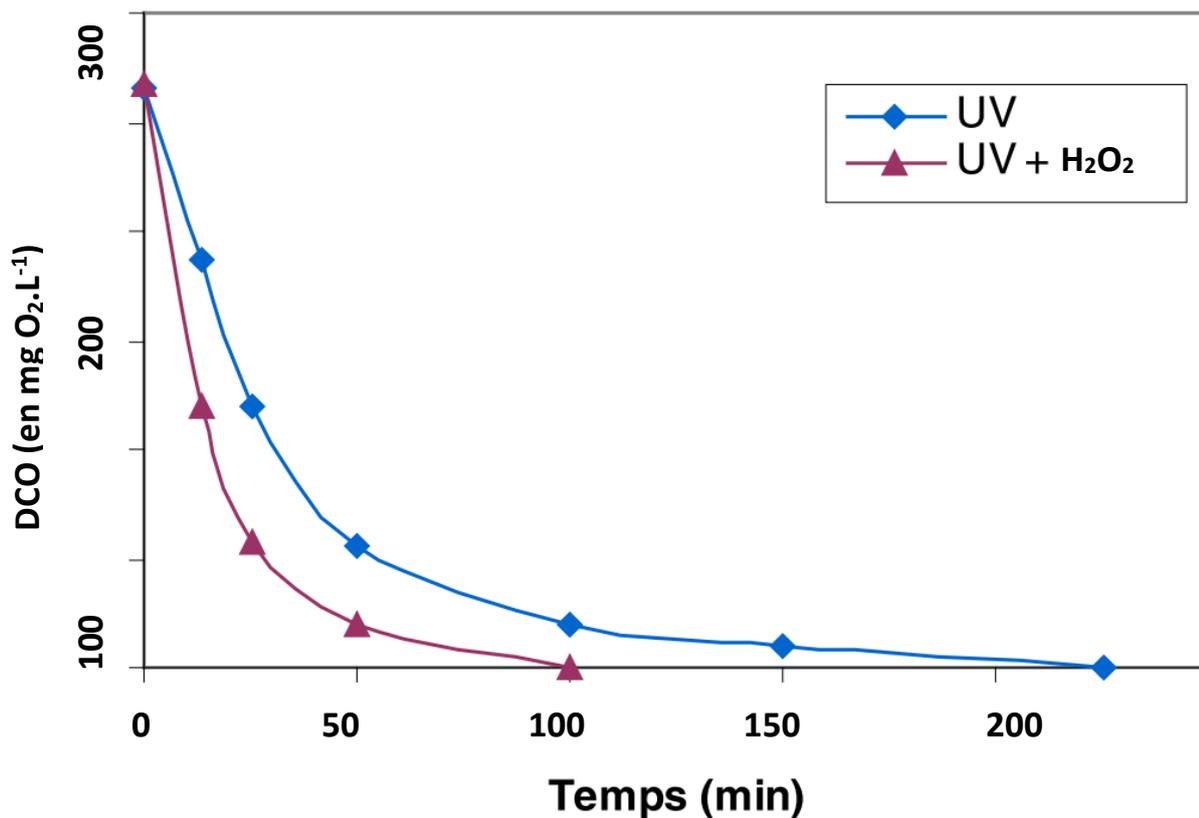
- La photolyse directe : absorption de la lumière ultraviolette par le polluant.
- La photo-oxydation : utilisation d'un rayonnement UV associé à un oxydant, l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ , qui présente les avantages d'être bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau, et produisant des sous-produits non toxiques.

Ces 2 méthodes permettent de détruire le polluant et de former des photo-produits qui sont ensuite transformés en dioxyde de carbone dissous, en eau et en ions nitrate : on parle de minéralisation totale.

**Document 5** : La DCO

La DCO signifie « Demande chimique en oxygène », elle est exprimée en milligramme de dioxygène par litre de solution, et c'est une mesure de la presque totalité des matières organiques contenues dans un échantillon d'eau. Une DCO élevée est due à la présence dans l'eau de composés toxiques non biodégradables.

**Document 6** : Mesure de la DCO d'un effluent aqueux en fonction du temps, dans le cas de traitement photochimique d'un polluant (le MCPP) par photolyse directe (UV) et par photo-oxydation (UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

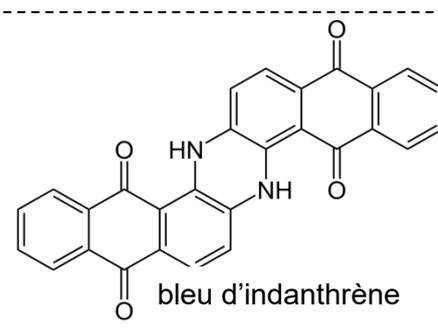


Source : Actualité chimique, N°277-278, traitement des micro-polluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, M.Oturan, J.J.Aaron.

8. Comparer les courbes du document 6.
9. Dessiner, en justifiant, le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en représentation de Cram.
10. Lors d'une photo-oxydation, le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> irradié se décompose en une espèce transitoire de courte durée de vie, une des espèces les plus étudiée en chimie radicalaire, appelée aussi « détergent de l'atmosphère » : le radical hydroxyle, noté HO•. Justifier la très grande réactivité du radical hydroxyle.

Nous étudions à présent la cinétique de la photo-oxydation d'un colorant anthraquinonique, le bleu d'indanthrène, noté Bleu.

L'équation de réaction simplifiée est écrite ci-dessous :



Les expériences ont été conduites en solution aqueuse à pH constant de valeur 3,0 avec un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au bleu d'indanthrène, à une température ambiante constante de 25 °C.

Les valeurs de la concentration en quantité de matière en colorant, notée [Bleu], au cours du temps t sont présentées dans le tableau suivant :

t (min)	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	14,00	16,00	18,00
[Bleu] (10 <sup>-2</sup> mmol.L <sup>-1</sup> )	2,50	1,59	1,00	0,64	0,41	0,26	0,10	0,07	0,04

Le peroxyde d'hydrogène étant en excès, on considérera sa concentration comme constante au cours de la réaction. Ainsi, sachant que cette réaction admet un ordre, on peut écrire la loi de vitesse simplifiée de la réaction étudiée sous la forme :

$$v = k_{app(T)} \cdot [\text{Bleu}]^\alpha$$

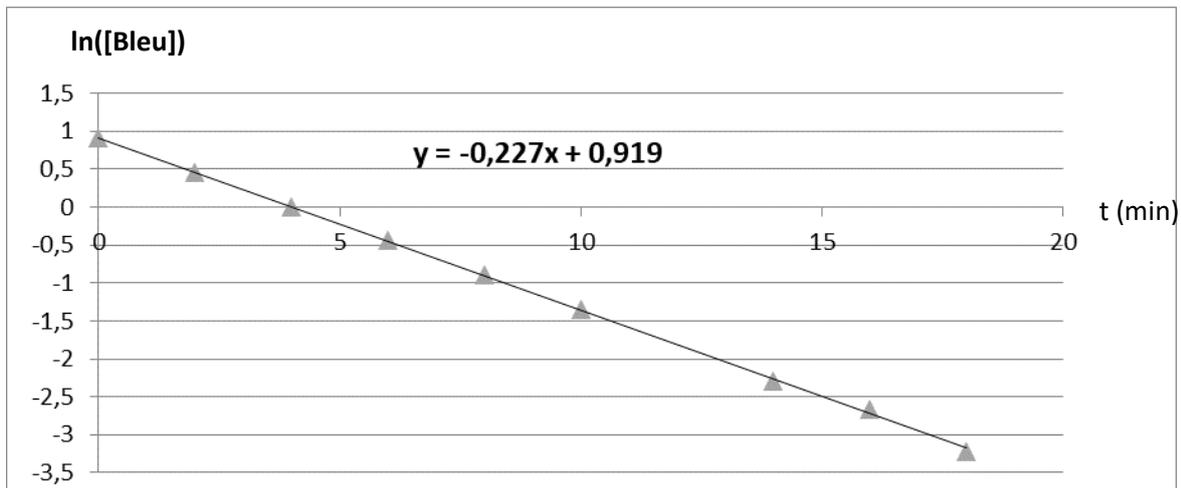
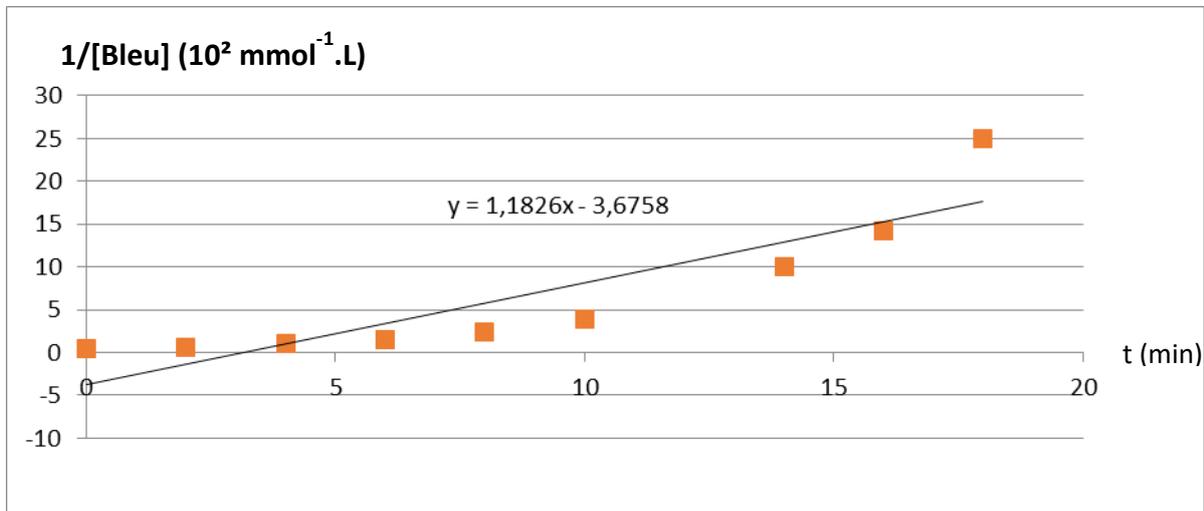
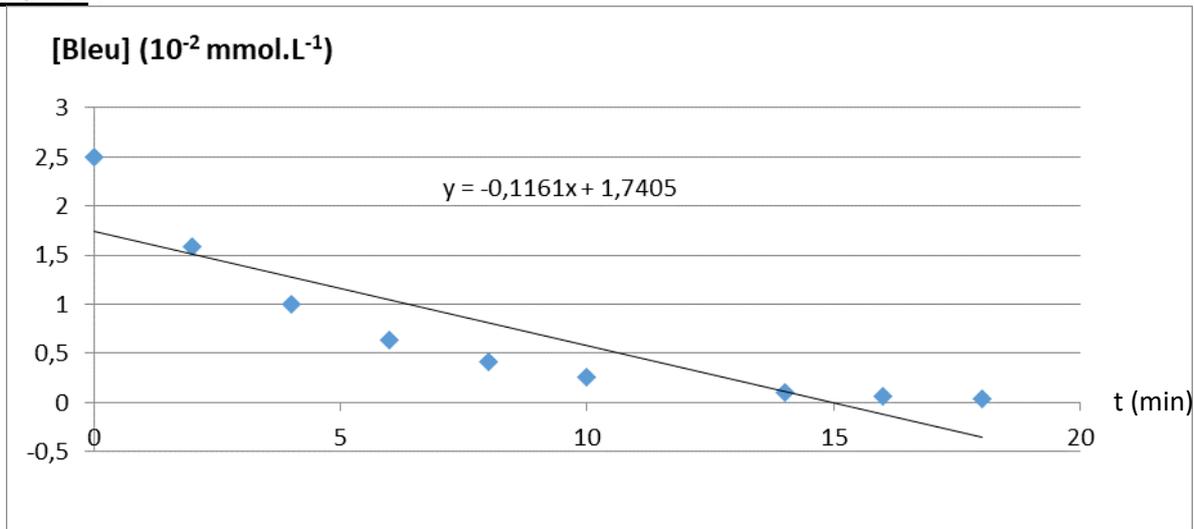
avec  $\alpha$  l'ordre partiel en bleu d'indanthrène (ou Bleu) et  $k_{app(T)}$  la constante de vitesse apparente de la réaction.

Afin de déterminer les caractéristiques cinétiques de cette réaction, on exploite les tracés suivants :

$$[\text{Bleu}] = f(t) ; \quad \frac{1}{[\text{Bleu}]} = f(t) ; \quad \ln([\text{Bleu}]) = f(t).$$

Les courbes et les régressions linéaires obtenues sont données dans le document 7.

**Document 7 :**

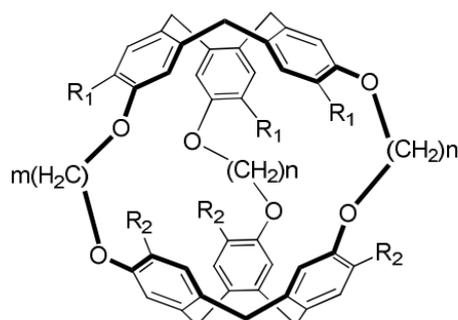


11. En expliquant votre démarche, déterminer les caractéristiques cinétiques de cette réaction, c'est-à-dire l'ordre partiel  $\alpha$  par rapport au Bleu, la constante de vitesse apparente de la réaction, notée  $k_{app(T)}$ , ainsi que l'expression et la valeur du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  qui est le temps au bout duquel la moitié de réactif Bleu a été consommé.

Discuter la cohérence entre la valeur de  $t_{1/2}$  et l'évolution observée de la concentration en Bleu.

### Partie D - Synthèse d'une molécule-cage capable de piéger certains polluants

Les cryptophanes, dont la structure générale est présentée ci-dessous, sont des molécules cages comportant une cavité lipophile qui leur permet d'accueillir des espèces invitées de taille et de nature variables. Le mot cryptophane tire son origine du grec ancien « kruptos », signifiant « caché », et « faynein », signifiant « apparaître », ce nom évoquant ainsi ce qui est relatif à l'apparence, à la forme. Ces molécules sont constituées de deux unités de type cyclotribenzylène (CTB) reliées entre elles par trois chaînes pontantes dont la nature et la longueur peuvent varier.

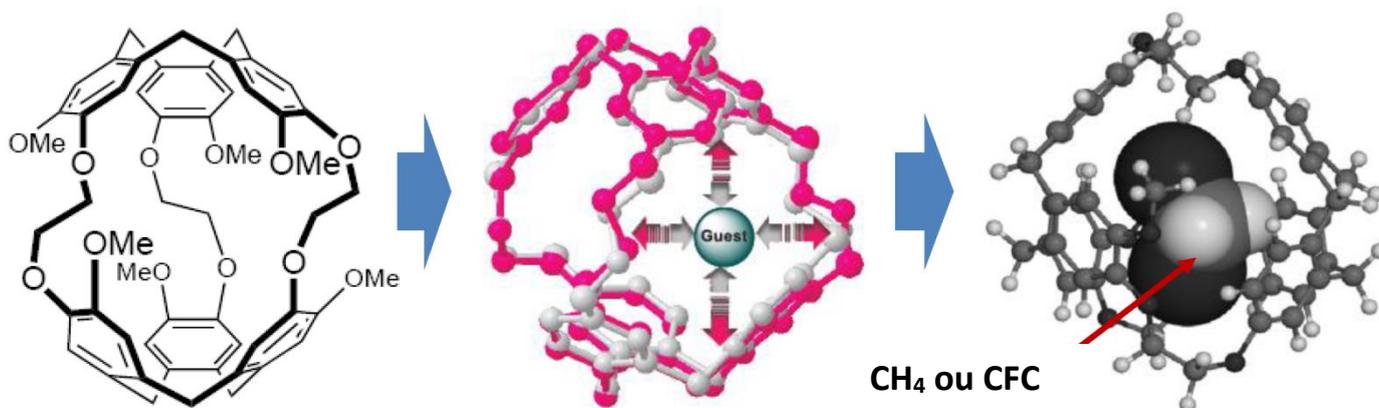


L'intérêt de ces systèmes « hôte/invité » repose sur leurs propriétés de reconnaissance moléculaire qui implique généralement une complémentarité de forme, de charge et de taille entre les deux partenaires. La caractérisation et la compréhension des divers paramètres favorisant ou non cette reconnaissance moléculaire s'avèrent alors essentielles pour l'élaboration de composés hôtes optimisés pour l'encapsulation d'espèces invitées spécifiques.

Lorsque le volume de l'espèce invitée est bien adapté à celui de la cavité, le cryptophane adapte sa conformation en réduisant la taille de sa cavité afin de maximiser ses interactions avec la molécule invitée.

Comme le montre la représentation ci-dessous, le cryptophane peut piéger certains polluants, parmi lesquels le méthane et les chlorofluorocarbures (CFC), gaz anthropiques destructeurs de la couche d'ozone, utilisés pour de nombreuses applications, notamment la réfrigération.

### Encapsulation par le cryptophane d'une molécule invitée



Source : CNRS, laboratoire UMR117, stéréochimie et interactions moléculaires.

La communauté scientifique s'intéresse aujourd'hui à synthétiser des cryptophanes les mieux adaptés, en terme de taille et de fonctionnalisation, pour une encapsulation optimale de certains polluants.

Après avoir étudié un polluant particulier, un CFC, et les configurations du cryptophane, nous ferons une étude thermochimique de cette réaction d'encapsulation avant de nous intéresser à une partie de la synthèse organique de ces cryptophanes.

### **D.1. Étude d'un polluant : un CFC**

Le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane est un halogénoalcane de la famille des CFC (chlorofluorocarbures), très peu réactif, qui peut rester longtemps dans l'atmosphère s'il y est relâché. Dans la stratosphère, cette molécule forme le radical chlore qui peut réagir avec les molécules d'ozone, conduisant à l'appauvrissement global de l'ozone stratosphérique. Le Protocole de Montréal de 1987 a appelé à l'élimination de tous les CFC.

12. Donner la structure électronique de l'atome de chlore. En déduire sa place dans la classification périodique. Nommer la famille à laquelle il appartient.
13. Déterminer le nombre d'électrons de valence de l'élément chlore. Dessiner et nommer les orbitales qui contiennent ces électrons de valence.
14. Préciser si cette molécule de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane possède un ou des isomères de constitution. Si oui, indiquer lequel ou lesquels.
15. Établir, à l'aide du document 8, l'appellation ANSI/ASHRAE du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane.

#### **Document 8** : Nomenclature des CFC

Pour nommer les différents CFC, on utilise une règle régie par la norme 34-1992 d'ANSI/ASHRAE et approuvée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) à propos des halogénoalcanes, appliquée dans le cas particulier des CFC.

Les CFC se notent : **CFC-ABCDE** :

- A : nombre de doubles liaisons (omis si égal à zéro) ;
- B : nombre d'atomes de carbone – 1 (omis si égal à zéro) ;
- C : nombre d'atomes d'hydrogène + 1 ;
- D : nombre d'atomes de fluor ;
- E : lettre minuscule pour identifier les isomères, on commence par « a », puis « b », etc.

Exemple : le trichlorofluorométhane  $\text{CCl}_3\text{F}$

- A : 0 (pas de double liaison)
  - B :  $1 - 1 = 0$  (dérivé du méthane)
  - C :  $0 + 1 = 1$
  - D : **1**
  - E : pas d'isomère : ni a, ni b.
- Le trichlorofluorométhane est donc le **CFC-11**.

Source : BUP, N°770

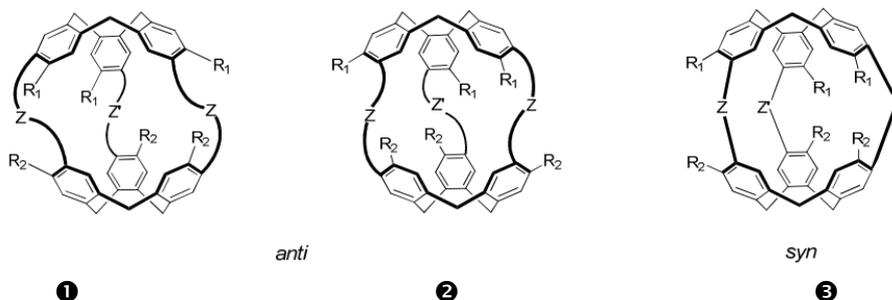
## D.2. Étude des configurations du cryptophane

### Document 9 : Configurations SYN et ANTI du cryptophane

Les cryptophanes sont la plupart du temps obtenus à partir des dérivés de cyclotrivératrylène, notés CTV. La chiralité du CTV entraîne la formation de deux cryptophanes de configuration syn et anti.

Les trois stéréoisomères de configuration obtenus sont les suivants:

il existe deux formes « anti » notées ❶ et ❷, et une forme « syn » notée ❸.



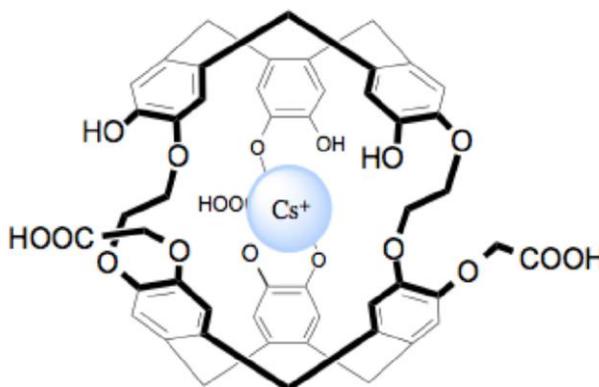
Source : *Conception et Synthèse de Nouvelles Molécules Cages pour des Applications en IRM du Xénon, Thèse de Léa Delacour*

16. Nommer la relation d'isomérisie entre les isomères ❶ et ❷. Indiquer si ces deux molécules sont chirales.

17. Nommer la relation d'isomérisie entre les isomères ❶ et ❸.

## D.3. Étude thermochimique de l'encapsulation d'un polluant ionique, le Césium

On s'intéresse maintenant à l'encapsulation de l'ion césium, polluant écotoxique des eaux douces, par le cryptophane, comme représenté ci-dessous. L'ion césium est un alcalin dont le comportement biochimique s'apparente à celui du potassium, lui permettant de contaminer les végétaux.



Source : *Selective Capture of Thallium and Cesium by a Cryptophane Soluble at Neutral pH*  
Thierry Brotin, Patrick Berthault, Delphine Pitrat, Jean-Christophe Mulatier

Des expériences de titration calorimétrique isotherme (ITC) ont été effectuées afin de quantifier l'interaction entre différents cations alcalins et le cryptophane ❶.

**Document 10** : Grandeurs thermodynamiques mesurées par ITC concernant la réaction d'encapsulation de divers ions par le cryptophane **1**, en solution dans une solution basique ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ) à la température  $T$  de 25 °C.

Cation	Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à $T = 298 \text{ K}$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à $T = 298 \text{ K}$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{K}^+$	-14,6	- 17,8
$\text{Cs}^+$	-49,8	-49,7

Source : Propriétés chiroptiques de cryptophanes hydrosolubles énantiopurs, Aude Bouchet, Thierry Brotin, Dominique Cavagnat et Thierry Buffeteau

**Document 11** : Relation entre l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G_{(T)}$  et l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r G^\circ_{(T)}$

$$\Delta_r G_{(T)} = \Delta_r G^\circ_{(T)} + R \cdot T \cdot \ln Q_{r(T)}$$

Avec :

$R$  : constante des gaz parfaits (en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

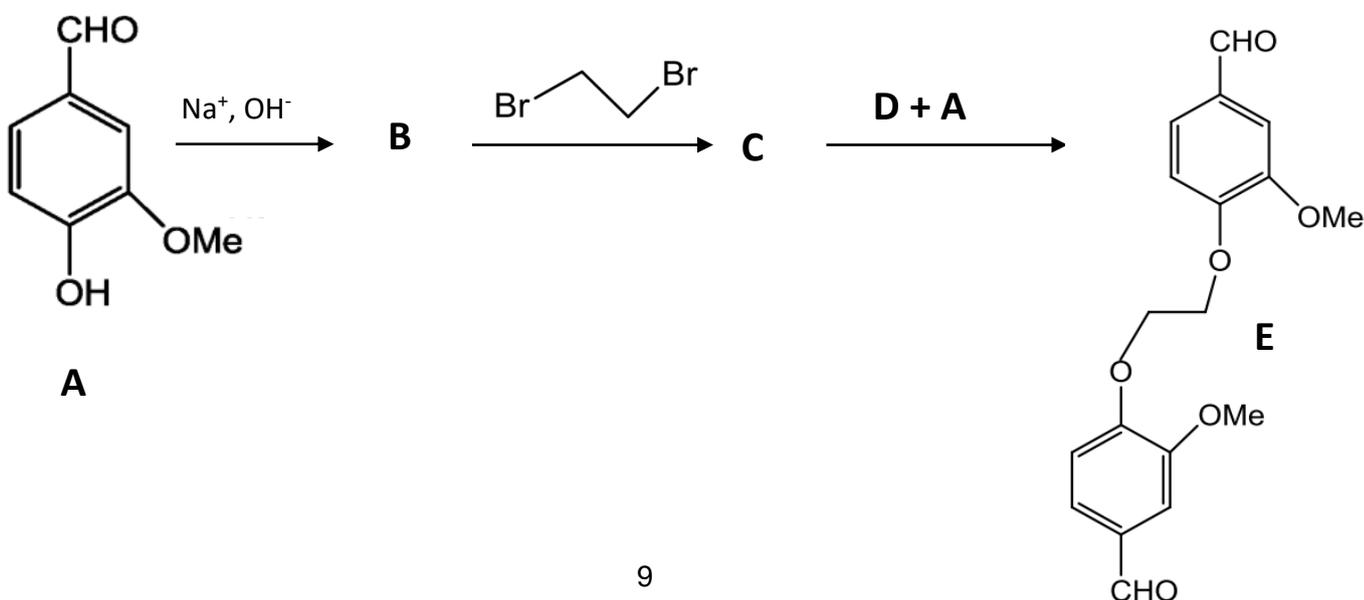
$T$  : température (en K)

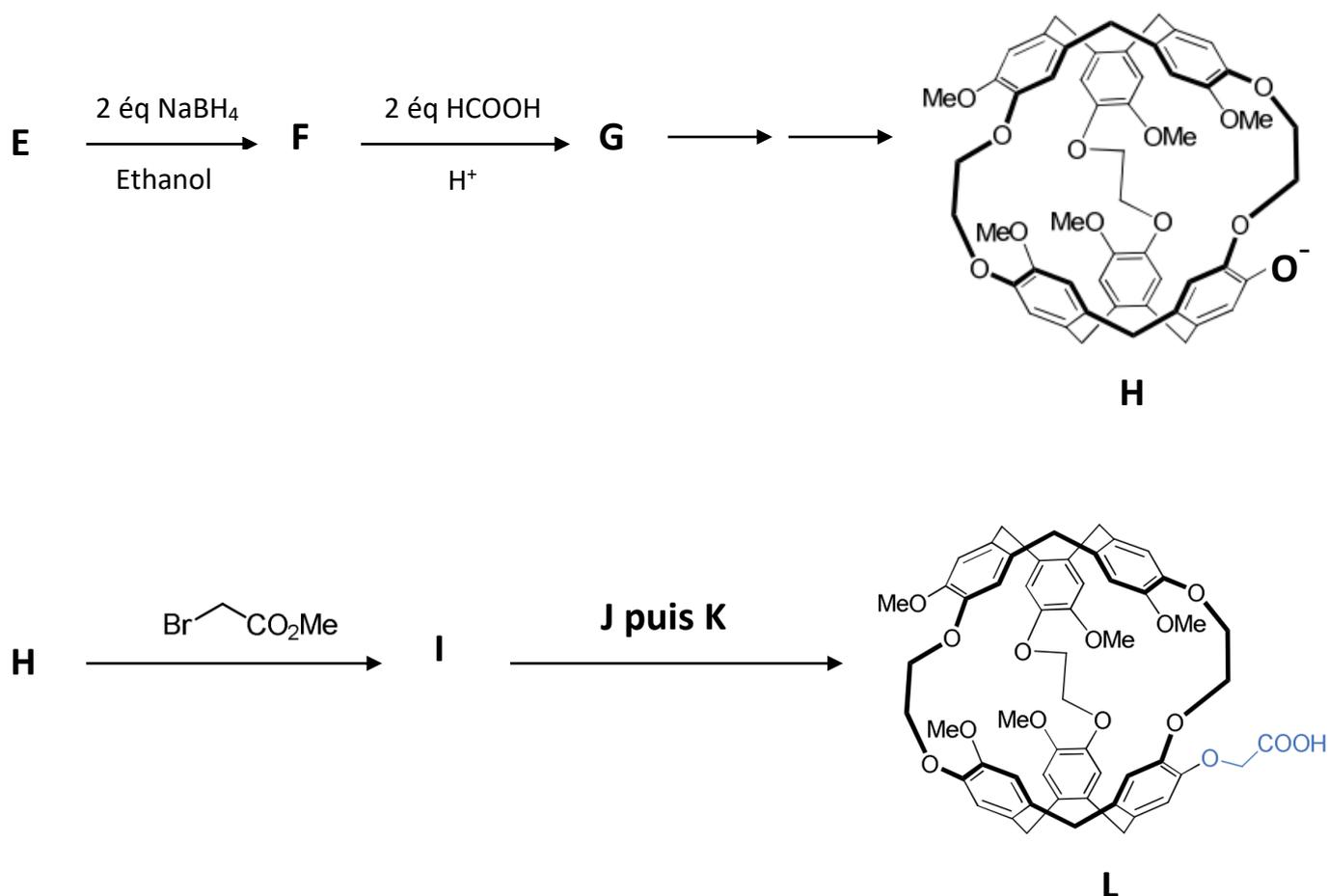
$Q_{r(T)}$  : quotient de réaction (sans unité) de la transformation envisagée

18. Calculer la chaleur  $Q$  dégagée par l'encapsulation d'une masse  $m = 2,0 \text{ g}$  d'ion césium  $\text{Cs}^+$ . On suppose que l'on travaille à pression constante.
19. Rappeler la valeur prise par l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G_{(T)}$  à l'équilibre puis en déduire l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ(298)$  de la réaction de complexation de l'ion césium ou de l'ion potassium par le cryptophane **1** à la température de 298 K. Effectuer l'application numérique pour l'ion césium et l'ion potassium, puis conclure.
20. Justifier qualitativement si les propriétés d'encapsulation sont meilleures à basse ou haute température.

#### D.4. Étude de la synthèse du cryptophane

On se propose d'étudier les premières étapes d'une des synthèses du cryptophane.





(Source : Enhanced Sensitivity of a Love Wave-Based Methane Gas Sensor Incorporating a Cryptophane-A Thin Film, **Published: 27 September 2018**)

21. Justifier le choix de l'hydroxyde de sodium comme base dans la première étape. Donner la formule topologique de **B**.
22. Donner la formule topologique de **C**. Préciser le nom de la réaction mise en jeu et écrire son mécanisme réactionnel.
23. En déduire, d'après les questions précédentes, quel réactif **D** permet, avec un deuxième équivalent de **A**, d'obtenir le produit **E**.
24. Donner la formule topologique de **F**. Préciser le nom de la réaction mise en jeu.
25. Donner la formule topologique de **G**. Préciser le nom de la réaction mise en jeu et écrire son mécanisme réactionnel.

Plusieurs réactions qui ne sont pas détaillées ici permettent alors d'obtenir l'ion **H**. Dans ce qui suit, on pourra noter l'ion **H** sous la forme  $\text{R-O}^-$ .

26. Donner la formule topologique de **I** et préciser le nom de la réaction mise en jeu.
27. Identifier les réactifs **J**, puis **K**, permettant d'obtenir le cryptophane final **L**.

## DONNÉES NUMÉRIQUES

Numéros atomiques :  $Z(H) = 1$  ;  $Z(C) = 6$  ;  $Z(N) = 7$  ;  $Z(O) = 8$  ;  $Z(Cl) = 17$  ;  $Z(Cs)=55$

Masses molaires atomiques (en  $g \cdot mol^{-1}$ ) :

H	C	N	O	K	Ca	Cs
1,0	12,0	14,0	16,0	39,1	40,0	132,9

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

Conversion température °C en K :  $T(K) = 273 + \theta(^{\circ}C)$

## COUPLES ACIDE-BASE

Couple acide/base	$pK_a$ (à 25°C)	Couple acide/base	$pK_a$ (à 25°C)
$H_3O^{\oplus}/H_2O$	0	$H_2O/HO^{\ominus}$	14
$CO_2, H_2O/ HCO_3^{\ominus}$	6,4	Ph-OH/Ph-O $^{\ominus}$	10
$HCO_3^{\ominus}/ CO_3^{2\ominus}$	10,4	R-OH/R-O $^{\ominus}$	Entre 16 et 19

**FIN DU SUJET**