

La chimie et la mer

Proposition de corrigé

Première partie : les ressources inorganiques de la mer

A.1. Propriétés de l'indium

1. Le numéro atomique Z correspond au **nombre de proton(s)** dans le noyau d'une entité mononucléaire.

Un élément chimique est l'**ensemble** de toutes les entités mononucléaires qui ont **même numéro atomique**.

Un corps simple est composé d'atomes appartenant à **un seul élément chimique**.

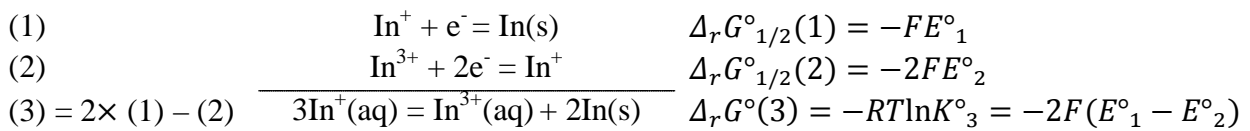
Deux isotopes sont deux nucléides qui ont **même numéro atomique Z** mais des **nombre de masse A différents**.

2. $\text{In}(Z = 49): \underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6}_{[\text{Kr}]} 5s^2 4d^{10} 5p^1 = [\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^1$

Les électrons de valence sont en rouge.

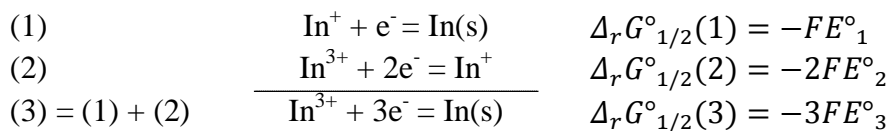
3. $\text{In}(+\text{II}): [\text{Kr}]4d^{10} 5s^1 5p^0$ et $\text{In}(+\text{III}): [\text{Kr}]4d^{10} 5s^0 5p^0$ donc toutes les sous-couches électroniques de $\text{In}(+\text{III})$ sont **pleines**, contrairement à $\text{In}(+\text{II})$: $\text{In}(+\text{III})$ est donc **plus stable**, donc plus fréquent dans la nature, que $\text{In}(+\text{II})$.

4. L'ion indeux In^+ n'est pas stable en solution aqueuse car il se **dismute** suivant la réaction d'équation $3\text{In}^+(\text{aq}) = \text{In}^{3+} + 2\text{In}(\text{s})$, **quasi-totale dans le sens direct** :



D'où $\log K^\circ_3 = \frac{E^\circ_1 - E^\circ_2}{\frac{RT}{2F} \times \ln 10} = \frac{-0,14 + 0,44}{0,03} = 10 \Rightarrow$ réaction quasi-totale dans le sens direct.

- 5.



$$\Delta_r G^\circ_{1/2}(3) = \Delta_r G^\circ_{1/2}(1) + \Delta_r G^\circ_{1/2}(2) \Rightarrow E^\circ_3 = \frac{E^\circ_1 + 2E^\circ_2}{3} = -0,34 \text{ V}$$

6. On détermine d'abord $\Delta_r H^\circ(1)$ avec la loi de Hess et $\Delta_r S^\circ(1)$ à $T = 298 \text{ K}$:

$$\Delta_r H^\circ(1) = \Delta_f H^\circ(\text{In}_2\text{O}_3) + 3 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{In}(\text{OH})_3) = 7,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(1) = S_m^\circ(\text{In}_2\text{O}_3) + 3 \times S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2 \times S_m^\circ(\text{In}(\text{OH})_3) = 108,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Il vient :

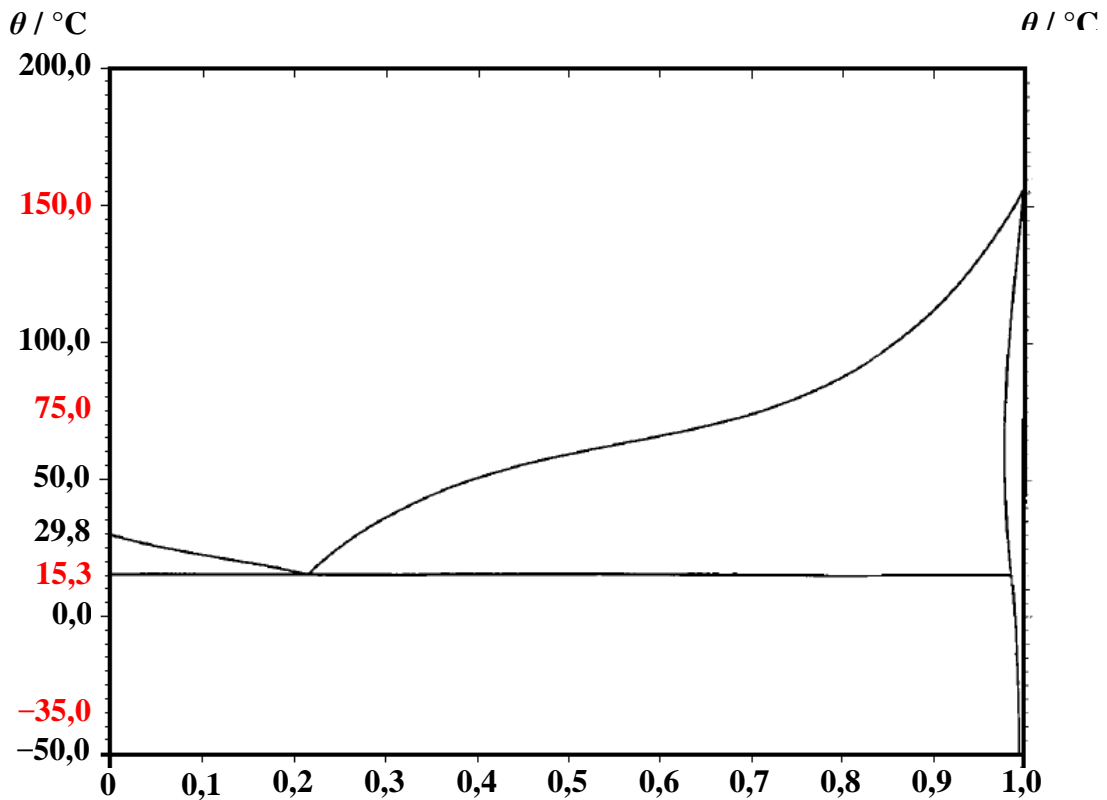
$$\Delta_r G^\circ(1) = \Delta_r H^\circ(1) - T \times \Delta_r S^\circ(1) = 7400 - 298 \times 108,8 = -25,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. D'après la question 6, à $T = 298 \text{ K}$, $\Delta_r G^\circ(1) = -25,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\text{Or } Q_r(1) = \frac{a^2(\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})) \times a^3(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))}{a(\text{In}(\text{OH})_3(\text{s}))} = 1, \text{ donc } \Delta_r G(1) = \Delta_r G^\circ(1) < 0.$$

Le **critère d'évolution spontanée à T et P constantes** s'écrit ici $\Delta_r G(1) \times d\xi < 0$ soit $d\xi > 0$. Le système évolue spontanément dans le sens direct, **sans possibilité d'atteindre un état d'équilibre** car $\Delta_r G(1) = \text{cte} < 0$. À l'état final, $\text{In}(\text{OH})_3(\text{s})$ est **totalement consommé** donc, à $T = 298 \text{ K}$, $\text{In}(\text{OH})_3(\text{s})$ **n'est pas thermodynamiquement stable** : c'est pourquoi il n'apparaît pas dans le diagramme E -pH de l'indium.

8. Domaine **1** : $\text{In}^{3+}(\text{aq})$ (domaine de **prédominance**)
 Domaine **2** : $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ (domaine d'**existence**)
 Domaine **3** : $\text{InO}_2^-(\text{aq})$ (domaine de **prédominance**)
 Domaine **4** : $\text{In}(\text{s})$ (domaine d'**existence**)
9. Dans l'intervalle de pH correspondant au domaine d'existence de $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$, l'indium métal $\text{In}(\text{s})$ se couvre au contact de l'eau d'un **film protecteur** d'oxyde d'indium $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$. Cette couche **hermétique** d'oxyde d'indium **l'isole de l'eau**, ce qui empêche une corrosion ultérieure : c'est le phénomène de **passivation**.
10. Une espèce amphotère acido-basique est une espèce qui peut avoir un comportement **d'acide et de base** de Brønsted-Lowry.
 - $2 \text{In}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = \text{In}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^+(\text{aq})$
 $\Rightarrow \text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ est la **base** du couple $\text{In}^{3+}(\text{aq})/\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$
 - $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{liq}) = 2 \text{InO}_2^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$
 $\Rightarrow \text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ est l'**acide** du couple $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{InO}_2^-(\text{aq})$
 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ est donc bien une espèce **amphotère acido-basique**.
11. La lixiviation acide est **une mise en solution** d'espèces présentes dans un (ou des) solide(s) à traiter sous l'effet d'un acide. Après lixiviation acide, l'indium se trouve sous forme d'ions indium **In^{3+}** en solution aqueuse.
12. Par complexation des ions indium $\text{In}^{3+}(\text{aq})$, avec des ligands organiques bien choisis, on peut former des complexes d'indium (+III) **beaucoup plus solubles en milieu organique qu'en milieu aqueux**. Il est donc possible d'extraire la solution aqueuse, obtenue après lixiviation acide, par un solvant organique tel que l'hexane ou le toluène, dans lequel on a solubilisé **au préalable** un ligand organique complexant sélectivement les ions In^{3+} . Il se forme alors ***in situ*** un complexe d'indium(III) plus soluble en milieu organique qu'en phase aqueuse. Après extraction fractionnée, on réunit les phases organiques, et on élimine éventuellement le solvant organique si on veut isoler l'indium(III) complexé.
13. On peut récupérer les ions indium libre In^{3+} par **décomplexation**, puis former $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ par **précipitation** dans l'eau, à pH voisin de 7.
14. Domaine **1** : deux solides, $\text{Ga}(\text{s})$ et $\text{S}_{\text{Ga/In}}$, **solution solide** de $\text{Ga}(\text{s})$ dans $\text{In}(\text{s})$
 Domaine **2** : un solide, $\text{Ga}(\text{s})$ et un liquide $\text{L}_{\text{Ga/In}}$, mélange binaire de $\text{In}(\text{liq})$ et $\text{Ga}(\text{liq})$
 Domaine **3** : un solide $\text{S}_{\text{Ga/In}}$ et un liquide $\text{L}_{\text{Ga/In}}$
 Domaine **4** : un solide $\text{S}_{\text{Ga/In}}$
 Domaine **5** : un liquide $\text{L}_{\text{Ga/In}}$
15. Un mélange binaire indium-gallium tel que $w_{\text{In}} = w_{\text{E}} = 0,214$ s'appelle un mélange **eutectique**. La **fusion** d'un mélange eutectique se **fait à température constante lorsque la pression est constante**. Dans le cas de l'eutectique indium-gallium, la fusion a lieu à $15,3 \text{ °C}$ sous $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.



16. Pour $w_{\text{In}} = 0,700$ et à 150 °C (point A dans le diagramme ci-dessus), le mélange binaire est sous forme d'un liquide homogène $L_{\text{Ga/In}}$ (cf. question 14).

- B → C : on a équilibre entre un solide $S_{\text{Ga/In}}$ = phase S et un liquide $L_{\text{Ga/In}}$ = phase L (système diphasé) :
 - il y a **six** paramètres intensifs : $x_{\text{Ga}}^{\text{S}}, x_{\text{In}}^{\text{S}}, x_{\text{Ga}}^{\text{L}}, x_{\text{In}}^{\text{L}}, T$ et P
 - il y a **quatre** relations entre les paramètres intensifs : $x_{\text{Ga}}^{\text{L}} + x_{\text{In}}^{\text{L}} = 1$, $x_{\text{Ga}}^{\text{S}} + x_{\text{In}}^{\text{S}} = 1$ et les conditions d'équilibre correspondant aux équations de réaction $\text{Ga(L)} = \text{Ga(S)}$ et $\text{In(L)} = \text{In(S)}$
 - donc la variance $v = 6 - 4 = 2$

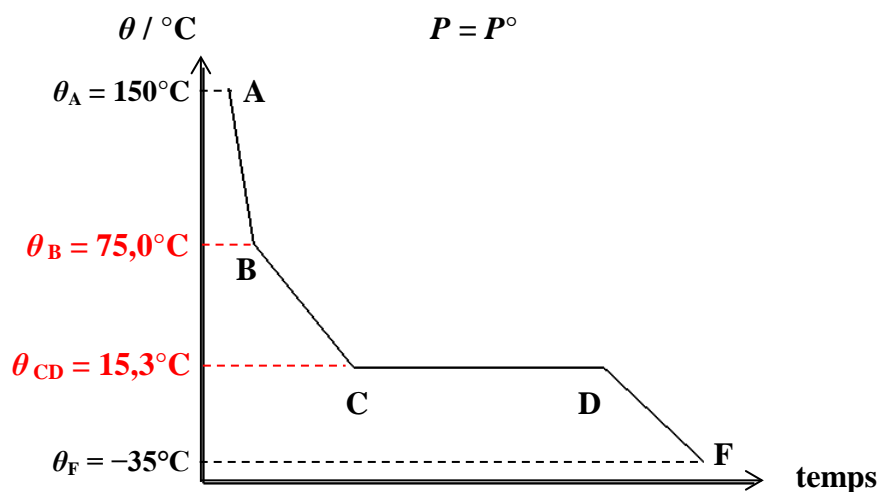
La pression est fixée ($P = P^\circ$), donc le nombre de degrés de liberté = $2 - 1 = 1 > 0$, donc la température **peut varier** dans ce domaine.

- C → D : on a équilibre entre un solide $S_{\text{Ga/In}}$ = phase S, un liquide $L_{\text{Ga/In}}$ = phase L, et Ga(s) (système triphasé) :
 - il y a **six** paramètres intensifs : $x_{\text{Ga}}^{\text{S}}, x_{\text{In}}^{\text{S}}, x_{\text{Ga}}^{\text{L}}, x_{\text{In}}^{\text{L}}, T$ et P
 - il y a **cinq** relations entre les paramètres intensifs : $x_{\text{Ga}}^{\text{L}} + x_{\text{In}}^{\text{L}} = 1$, $x_{\text{Ga}}^{\text{S}} + x_{\text{In}}^{\text{S}} = 1$ et les conditions d'équilibre correspondant aux équations de réaction $\text{Ga(L)} = \text{Ga(S)}$, $\text{In(L)} = \text{In(S)}$ et $\text{Ga(L)} = \text{Ga(s)}$
 - donc $v = 6 - 5 = 1$

La pression est fixée ($P = P^\circ$), donc le nombre de degrés de liberté = $1 - 1 = 0$, donc la température **ne peut pas varier** dans ce domaine (pause eutectique).

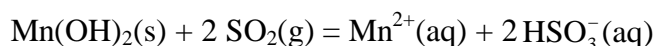
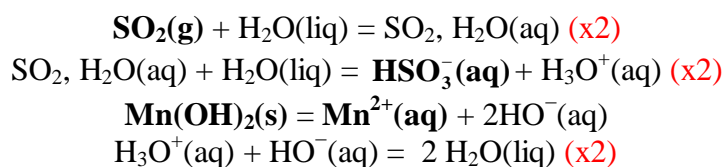
Comme on peut le voir dans le diagramme ci-dessus, $\theta_{\text{B}} = 75,0^\circ\text{C}$ et $\theta_{\text{CD}} = 15,3^\circ\text{C}$.

17. Entre B et C se produit la **crystallisation** d'un solide $S_{Ga/In}$. Cette cristallisation est **exothermique**, ce qui ralentit le refroidissement du système.

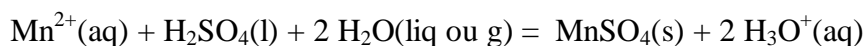


A.2. les nodules polymétalliques

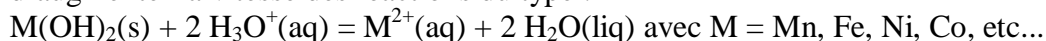
18. On broie finement les nodules polymétalliques pour **augmenter la surface spécifique du solide**, ce qui permet **un meilleur contact** entre le solide et les réactifs en solution dans les étapes suivantes.
19. $\text{pKa}(\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HSO}_3^-) + 2 = 3,85 < \text{pH} = 5 < \text{pKa}(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) - 2 = 5,20$ donc l'espèce prépondérante est **HSO_3^-** .



20. On travaille à haute température pour **augmenter la vitesse** des réactions et pour **diminuer la solubilité** de $\text{MnSO}_4(\text{s})$ (d'après les données de début d'énoncé, la solubilité de $\text{MnSO}_4(\text{s})$ dans l'eau diminue quand T augmente). Le résidu solide obtenu en fin d'étape est donc $\text{MnSO}_4(\text{s})$, séparé du mélange par filtration.
21. D'après la question précédente, comme $\text{MnSO}_4(\text{s})$ est **peu soluble** dans les conditions opératoires (température élevée), les ions Mn^{2+} présents au début de cette étape réagissent avec l'acide sulfurique suivant la réaction d'équation :



Cela permet d'**augmenter la concentration en ion H_3O^+** lors de cette étape et donc d'augmenter la vitesse des réactions du type :



A.3. Le chlorure de sodium

22. Le chlorure de sodium NaCl(s) est un **solide ionique**.
23. La coordinence Na⁺/Cl⁻ est le nombre d'ions Cl⁻ **plus proches voisins** d'un ion Na⁺.
La coordinence Cl⁻/Na⁺ est le nombre d'ions Na⁺ **plus proches voisins** d'un ion Cl⁻.
Ici, la coordinence Na⁺/Cl⁻ = 6 et la coordinence Cl⁻/Na⁺ = 6.
24. Dans la maille élémentaire de NaCl(s), représentée à la figure 4, il y a tangence entre anions et cations **le long des arêtes du cube** donc $a = 2r(\text{Na}^+) + 2r(\text{Cl}^-) = 564 \text{ pm}$.
Dans le cristal de NaCl(s), la distance minimale entre deux anions ou deux cations vaut $d = \frac{a\sqrt{2}}{2} = 399 \text{ pm}$. Comme $d > 2r(\text{Cl}^-) = 361 \text{ pm} > 2r(\text{Na}^+) = 203 \text{ pm}$, **il n'y a pas contact entre ions de même signe**.
25. Une maille élémentaire contient en propre :
- $$n = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{sommets du cube}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{centres des faces}} = 4 \text{ ions Cl}^- \text{ et } n = \underbrace{12 \times \frac{1}{4}}_{\text{milieu des arêtes}} + \underbrace{1}_{\text{centre du cube}} = 4 \text{ ions Na}^+$$
- soit **4 unités formulaires NaCl par maille élémentaire**.
- Donc $\rho(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{maille})}{V(\text{maille})} = \frac{4 \times (M(\text{Na}) + M(\text{Cl}))}{N_A \times a^3} = \frac{4 \times 0,0585}{6,02 \times 5,64^3 \times 10^{23-3 \times 10}} = 2167 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Cette valeur est **très proche de la valeur expérimentale**, $\rho_{\text{exp}} = 2165 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Titration des ions chlorure d'une eau de mer

26. La **conductance G d'un système** est une grandeur **extensive** (qui dépend donc de la taille du système).¹ La conductance G du système étudié, considéré comme ohmique, intervient dans la **loi d'Ohm** qui peut s'écrire $I = G \times U$.
La **conductivité σ d'un milieu** est une grandeur **intensive**, donc définie en chaque point M du milieu étudié. Pour un milieu l.h.i.,² la **loi d'Ohm locale** s'écrit :
 $\vec{j}(M, t) = \sigma \vec{E}(M, t)$ où $\vec{j}(M, t)$ et $\vec{E}(M, t)$ sont respectivement les vecteurs densité de courant et champ électrique au point M et à l'instant t.
27. On détermine la valeur de la constante de cellule k en plongeant la cellule conductimétrique dans une **solution-étalon**, qui est généralement une solution aqueuse de **chlorure de potassium** de concentration et de température connues précisément, et dont la conductivité est tabulée en fonction de la température. Ici, **il n'est pas nécessaire de déterminer la valeur de k** car ce sont les **variations (et non les valeurs) de σ** qui permettront de déterminer la valeur du volume équivalent V_e .
28. $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$, $K^\circ = 1/K_s = 10^{9,75}$.
Cette réaction peut donc être considérée comme **quasi-totale dans le sens direct**.
29. À l'équivalence d'un titrage, les réactifs ont été introduits **dans les proportions stœchiométriques**. La condition d'équivalence s'écrit ici :
- $$\frac{n(\text{Ag}^+)_{V=V_e}}{1} = \frac{n(\text{Cl}^-)_{\text{échantillon}}}{1} \Rightarrow C V_e = n(\text{Cl}^-)_{\text{échantillon}} = \frac{C_0 V_0}{4}$$
- D'où $C_0 = 4 \times C \times \frac{V_e}{V_0} = 0,604 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $21,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

¹ On doit donc toujours préciser de quel système on mesure la conductance – ici la portion de solution se trouvant entre les électrodes de la cellule conductimétrique.

² l.h.i = linéaire homogène isotrope. Noter que « homogène » signifie ici « uniforme ».

30. Pour $V < V_e$: on remplace des ions Cl^- par des ions NO_3^- et V_t augmente de moins de 15,1%. Comme $\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \lesssim \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$ et que la dilution est modérée, σ décroît faiblement quand V augmente.

Pour $V > V_e$: on ajoute dans la solution des ions Ag^+ et des ions NO_3^- et V_t augmente peu. Donc la concentration totale en ions dans la solution augmente, et donc σ augmente quand V augmente.

31. Tableau d'avancement (en mol) pour un volume V de solution titrante versé :

(mol)	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+ $\text{Cl}^-(\text{aq})$	= $\text{AgCl}(\text{s})$	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})$
état initial	CV	$C_0V_0/4$	0	$C_0V_0/4$	CV
état final	$CV - \xi$	$C_0V_0/4 - \xi$	ξ	$C_0V_0/4$	CV
$V < V_e$	≈ 0	$C_0V_0/4 - CV$	CV	$C_0V_0/4$	CV

Donc pour $V < V_e$:

$$\sigma = \lambda^\circ(\text{Cl}^-) \times \frac{C_0V_0/4 - CV}{V_i + V} + \lambda^\circ(\text{Na}^+) \times \frac{C_0V_0/4}{V_i + V} + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-) \times \frac{CV}{V_i + V}$$

$$\sigma = \frac{CV_e \times (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+)) + CV \times (\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-))}{V_i + V} = \frac{A + B \times V}{V_i + V}, \text{ avec } A > 0 \text{ et } B < 0 \text{ car}$$

$\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) < \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$ or $\sigma'(V) = \frac{B \times V_i - A}{(V_i + V)^2} < 0$, donc σ est une fonction **décroissante** de V et on retrouve le résultat de la question précédente.

32. Comme on peut le voir dans la question 31, σ est une fonction de V **homographique par morceaux**. Pour avoir une grandeur qui est une fonction de V **affine par morceaux**, on peut tracer la conductivité corrigée σ_{corr} définie par :

$$\sigma_{\text{corr}} = \sigma \times (V_i + V) \text{ ou } \sigma_{\text{corr}} = \sigma \times \frac{V_i + V}{V_i}$$

Choisissons, par exemple, $\sigma_{\text{corr}} = \sigma \times \frac{V_i + V}{V_i}$. On a alors pour $V < V_e$:

$$\sigma_{\text{corr}} = \underbrace{\frac{C}{V_i} (\lambda^\circ(\text{NO}_3^-) - \lambda^\circ(\text{Cl}^-)) \times V}_{a < 0} + \underbrace{\frac{CV_e}{V_i} (\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{Cl}^-))}_{b} = aV + b$$

et pour $V > V_e$:

$$\sigma_{\text{corr}} = \underbrace{\frac{C}{V_i} (\lambda^\circ(\text{Ag}^+) + \lambda^\circ(\text{NO}_3^-)) \times V}_{a' > 0} + \underbrace{\frac{CV_e}{V_i} (\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{Ag}^+))}_{b'}$$

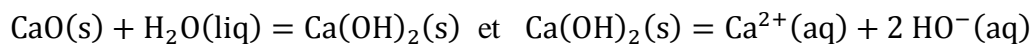
σ_{corr} est donc bien une fonction de V **affine par morceaux**.

A.4. Les ions iodure et le diiode

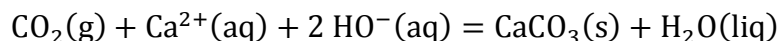
33. Lorsqu'on ajoute des cendres de bois, riches en ions CO_3^{2-} , à une solution aqueuse de nitrate de calcium, on a précipitation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ – **très peu soluble dans l'eau** : $s(\text{CaCO}_3) = 0,013 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C – qui est éliminé par **filtration**.

34. On récupère le salpêtre $\text{KNO}_3(\text{s})$ par **crystallisation**, par exemple en évaporant l'eau par chauffage : $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) = \text{KNO}_3(\text{s})$

35. On peut préparer de l'**eau de chaux** en mettant un léger excès de $\text{CaO}(\text{s})$ en suspension dans de l'eau : après agitation, on obtient alors du **lait de chaux** :



Par **filtration** du lait de chaux, on élimine $\text{Ca(OH)}_2\text{(s)}$ et on obtient de l'**eau de chaux**, solution aqueuse limpide contenant les ions Ca^{2+} et HO^- . Ce réactif permet de mettre en évidence la présence de **dioxyde de carbone**. En effet, lorsque l'on fait barboter $\text{CO}_2\text{(g)}$ dans de l'eau de chaux, on observe un trouble dû à la précipitation de $\text{CaCO}_3\text{(s)}$. La réaction globale a pour équation :

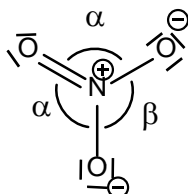


Si on fait barboter un excès de $\text{CO}_2\text{(g)}$, on peut consommer tous les ions HO^- et il se produit alors la réaction d'équation :



À 25°C , $s(\text{Ca(HCO}_3)_2\text{(s)}) = 87 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \gg s(\text{CaCO}_3\text{(s)}) = 0,013 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ce qui signifie que l'hydrogénocarbonate de calcium est **beaucoup plus soluble dans l'eau** que le carbonate de calcium : on peut alors observer la **redissolution** du précipité $\text{CaCO}_3\text{(s)}$.

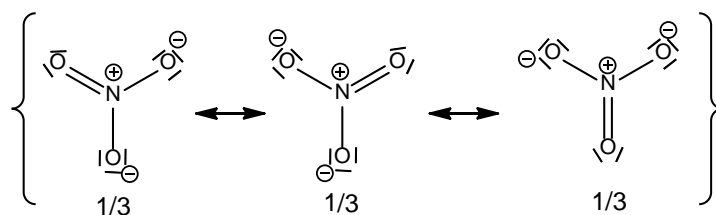
36.



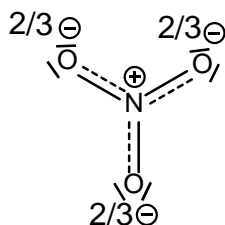
37. Non, car selon la formule de Lewis de la question 36 :

- la géométrie autour de l'atome d'azote central (figure de répulsion **AX₃**) devrait être **trigonale plane déformée**. En effet, la répulsion entre les liaisons $\text{N}=\text{O}$ et $\text{N}-\text{O}$ étant *a priori* plus grande qu'entre deux liaisons $\text{N}-\text{O}$, on s'attendrait donc à $\alpha > 120^\circ > \beta$. Ceci n'est pas compatible avec les angles de 120° observés expérimentalement
- on a une liaison double $\text{N}=\text{O}$ (de longueur typique 118 pm) et deux liaisons simples $\text{N}-\text{O}$ (de longueur typique 143 pm). Ceci n'est pas compatible avec la longueur de 122 pm observée expérimentalement pour les trois liaisons $\text{N}^{\ominus}\text{O}$.

38.

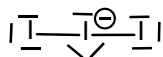


Les trois formules mésomères ci-dessus sont **équivalentes**, elles ont donc le **même poids statistique**. Pour décrire l'ion nitrate, on peut proposer l'**hybride de résonance** représenté ci-dessous :



Dans cet hybride de résonance, les trois liaisons $\text{N}^{\ominus}\text{O}$ sont **équivalentes, intermédiaires entre simple et double liaison**, ce qui est corroboré par la valeur de leur longueur, 122 pm, intermédiaire entre 118 pm (liaison $\text{N}=\text{O}$) et 143 pm (liaison $\text{N}-\text{O}$). Enfin, pour l'atome d'azote central, on a une figure de répulsion AX_3 **avec 3 liaisons identiques**, ce qui permet d'expliquer l'angle de 120° observé expérimentalement entre deux liaisons $\text{N}^{\ominus}\text{O}$.

39. La formule de l'ion triiodure est représentée ci-dessous. Pour l'atome d'iode central, la figure de répulsion est de type AX_2E_3 : les trois doublets non-liants de cet atome occupent donc **les positions équatoriales d'une bipyramide à base triangulaire**, ce qui explique la linéarité de cet ion.

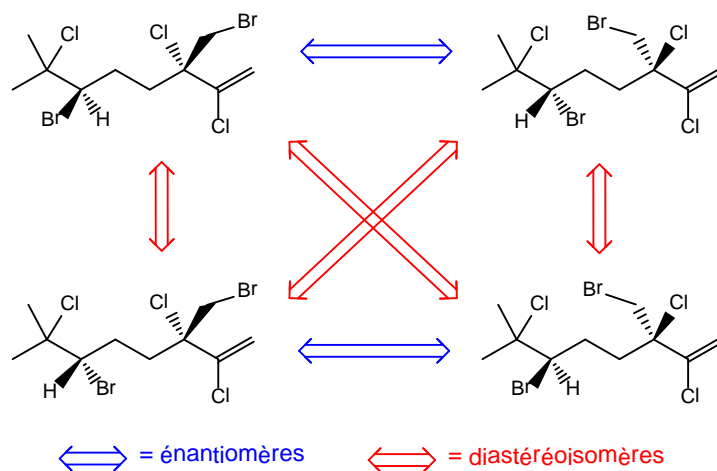


40. Le diiode, dont la molécule est **neutre, apolaire, non protogène et polarisable**, est peu soluble dans l'eau pure, solvant **polaire protique**. Il est beaucoup plus soluble dans le cyclohexane, solvant **apolaire**. Dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, on forme l'ion triiodure I_3^- (équation de réaction : $\text{I}_2(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) = \text{I}_3^-(\text{aq})$) qui est beaucoup plus soluble dans l'eau que I_2 car I_3^- est une espèce **chargée**.

Deuxième partie : les ressources organiques de la mer

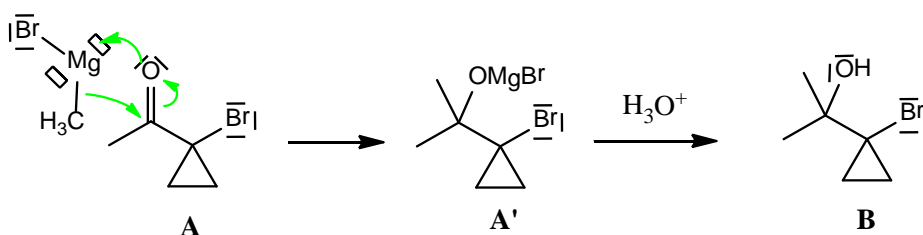
B.1. Structure et synthèse de molécules marines polyhalogénées

41. « lévogyre » signifie que le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_\lambda^\theta < 0$. Le pouvoir rotatoire α est l'**angle de rotation** de la direction de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement qui traverse une longueur l de solution contenant une ou plusieurs substances optiquement actives.
42. Une molécule est chirale si **elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan** : c'est le cas de la molécule de (-)-halomon qui est donc chirale.
- 43.



44. L'éther est une base de Lewis qui **stabilise** l'organomagnésien par formation d'un bis-adduit $\text{RMgX}(\text{Et}_2\text{O})_2$ qui possède deux **liaisons de coordination** $\text{Mg}-\text{O}$. L'éther doit être **anhydre** pour éviter la réaction acido-basique entre l'organomagnésien – **base extrêmement forte** – et l'eau.

45. Par action du bromure de méthylmagnésium sur **A**, on obtient tout d'abord le composé **A'**, représenté ci-dessous.

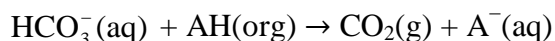


L'étape d'hydrolyse acide permet de **casser la liaison O-Mg** de **A'** pour former **B**. Le milieu acide permet aussi d'**éviter la précipitation** de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

46. Considérons $V = 1,00$ L d'acide iodhydrique à 47% : $m_{\text{solution}} = 1500$ g car $d = 1,50$, donc $m(\text{HI}) = 0,47 \times 1500 = 705$ g, donc $n_{\text{HI}} = m(\text{HI}) / M(\text{HI}) = 705 / 127,9 \approx 5,5$ mol. Donc la concentration molaire volumique en soluté apporté $C_{\text{HI}} = n_{\text{HI}}/V = 5,5$ mol·L⁻¹.

47. Le mélange réactionnel est **hétérogène** car on a deux liquides **peu miscibles** : l'alcool tertiaire **B** et l'acide iodhydrique à 47%. La réaction entre **B** et les espèces présentes dans l'acide iodhydrique (H_3O^+ et I^-) ne peut donc se faire qu'à l'**interface entre les deux phases liquides**. On agit **vigoureusement** le mélange réactionnel, pour **augmenter la surface de contact** entre ces deux phases liquides.

48. Le lavage de la phase organique avec la solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de potassium permet d'**éliminer les traces d'acide en phase organique**. L'équation de la réaction qui se produit s'écrit :

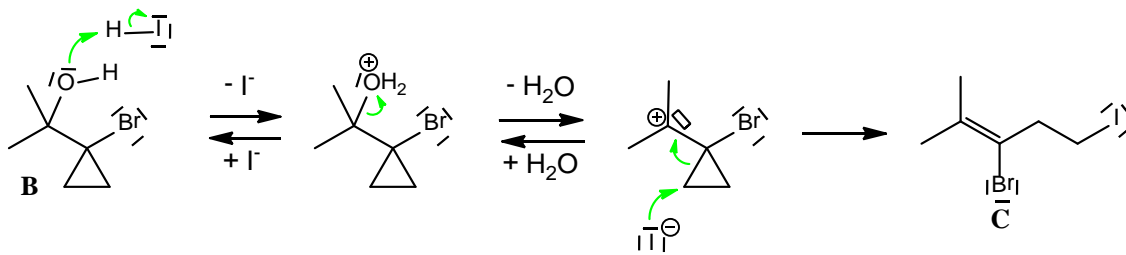


Il y a donc un **dégagement de $\text{CO}_2(\text{g})$** lors de cette étape. Expérimentalement, on peut réaliser cette étape **dans un erlenmeyer avant de transférer** dans l'ampoule à décanter. On n'utilise pas une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium car on risque de faire une **substitution nucléophile** de l'atome d'iode par HO^- **beaucoup plus nucléophile que HCO_3^-** . De plus, il est très difficile d'obtenir un pH proche de la neutralité en ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium alors qu'une

solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de potassium est **un pseudo-tampon à la dilution**, dont le pH vaut environ $\frac{1}{2}(pK_{a3} + pK_{a4}) = 8,3$.

49. D'après les valeurs de potentiels standard, $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V} > E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$: le **dioxygène de l'air** peut donc **oxyder les ions iodure en diiode**. Par lavage de la phase organique avec la solution aqueuse solution aqueuse à 10 % en thiosulfate de sodium, on **élimine les traces de diiode** : $2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{org}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq})$.

50.



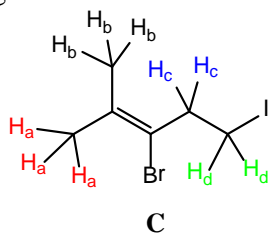
Pour la deuxième étape du mécanisme, on peut aussi envisager la formation d'un **intermédiaire ponté bromonium** au lieu de l'intermédiaire carbénium. La dernière étape est **irréversible** car la formation du cation carbénium comportant un motif bromocyclopropyl à partir de **C** est **très défavorisée**.

51. Le déplacement chimique d'un groupe de protons H_i est $\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6 / \text{ppm}$ où :

- ν_i est la fréquence de résonance des protons H_i étudiés
- ν_{ref} est la fréquence de résonance de **protons de référence** qui sont, par convention, les protons du **TMS** (= **TétraMéthylSilane**) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
- ν_0 est la fréquence de travail de l'appareil de RMN utilisé (ici 360 MHz), la fréquence de travail ν_0 étant proportionnelle à l'intensité du champ magnétique $\|\vec{B}_0\|$ existant dans l'appareil de RMN utilisé

« ppm » signifie « **partie par million** » : 1 ppm correspond à un rapport égal à 10^{-6} . L'utilisation du déplacement chimique δ en RMN du proton permet d'avoir, en abscisse d'un spectre, une grandeur **indépendante de l'appareil de RMN utilisé** et variant typiquement entre -2 et 12.

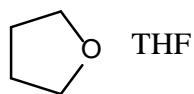
52. Les différents atomes d'hydrogène de la molécule de **C** sont notés comme suit :



Déplacement chimique δ (ppm)	intégration	multiplicité	Couplage (Hz)	Protons
3,32	2	t	${}^3J_{cd} = 7,2$	$2H_d$
3,03	2	t	${}^3J_{cd} = 7,2$	$2H_c$
1,87	3	s	-	$3H_a$
1,80	3	s	-	$3H_b$

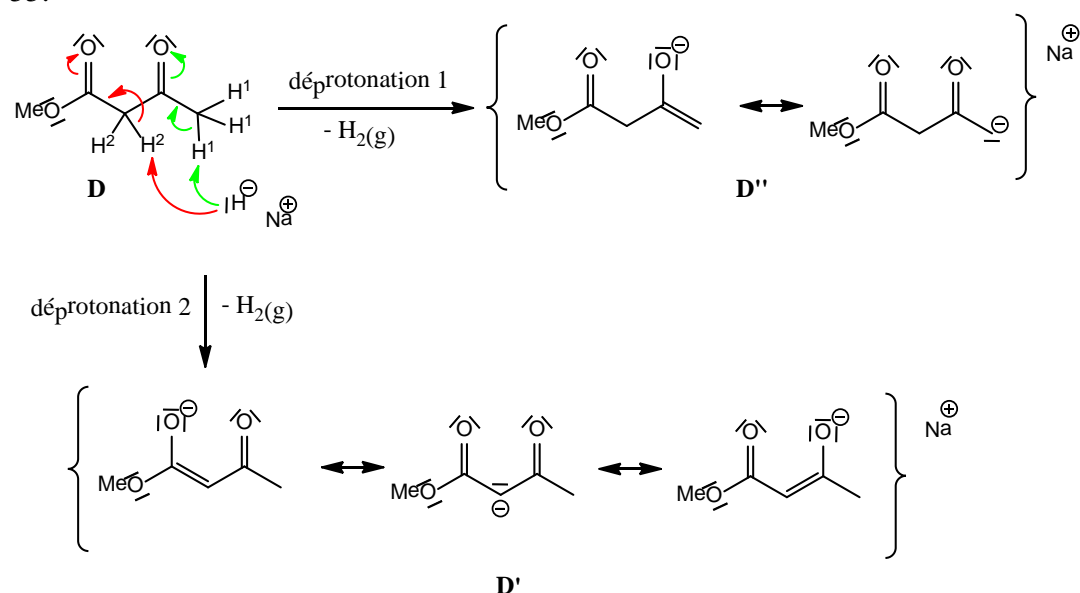
Les protons H_a sont plus proches de l'atome électronégatif I que les protons H_c ne le sont de l'atome électronégatif Br d'où $\delta(H_a) > \delta(H_c)$. Même chose pour les protons H_a , plus proches de l'atome électronégatifs Br que les protons H_b , d'où $\delta(H_a) > \delta(H_b)$.

53. Le THF, représenté ci-dessous, est un solvant **polaire aprotique**.



54. Il se dégage $H_2(g)$, formé par **protonation des ions hydruure H^-** .

55.

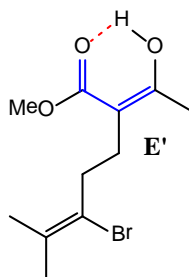


Par déprotonation d'un proton H^2 , en α des deux $C=O$, on obtient **D'** plus stable que **D''**, base obtenue par déprotonation d'un proton H^1 , en α d'un seul $C=O$. En effet, **D'** possède une **délocalisation électronique** plus importante que **D''** (cf. schéma ci-dessus). En formant **D'**, on obtient une **espèce nucléophile**.

56. Le composé **C** est un dérivé halogéné **primaire**, donc **peu encombré** autour de l'atome de carbone lié à l'atome d'iode, ce qui favorise un mécanisme limite type S_N2 , sensible à l'encombrement stérique. De plus, par un mécanisme limite S_N1 , on formerait un ion carbénium primaire **extrêmement instable**, ce qui défavorise fortement un tel mécanisme. Le mécanisme le plus vraisemblable est donc S_N2 .

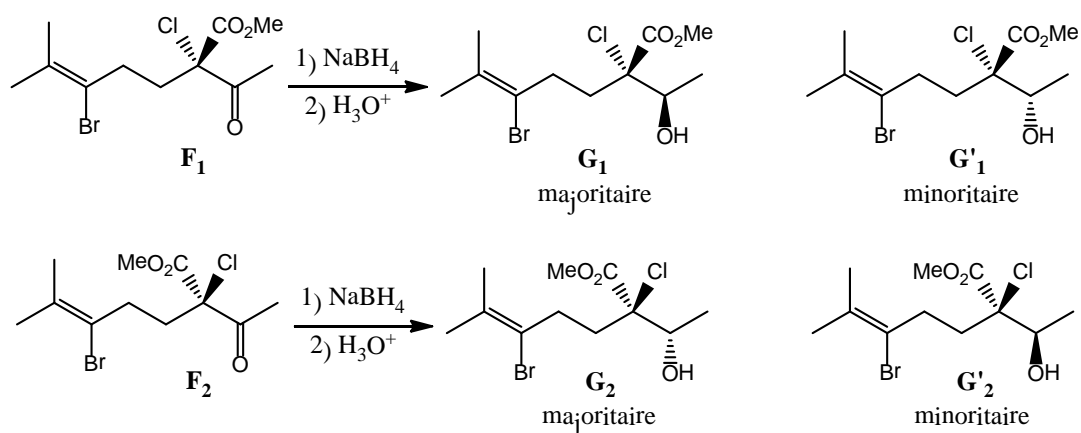
57. Deux tautomères sont deux **isomères de constitution** qui ne diffèrent que par la **position d'un atome d'hydrogène** et la **localisation d'une double liaison**. Une réaction de tautomérisation est l'interconversion d'un réactif en un produit qui lui est tautomère. Dans le cas étudié ici, **E'**, le tautomère énolique de **E**, est stabilisé par une **liaison hydrogène intra-moléculaire** (en rouge dans le schéma ci-dessus) et des

liaisons conjuguées (en bleu dans le schéma ci-dessous). Cette **stabilisation particulière** de l'énol formé explique la quantité non négligeable de **E'** à l'équilibre chimique.



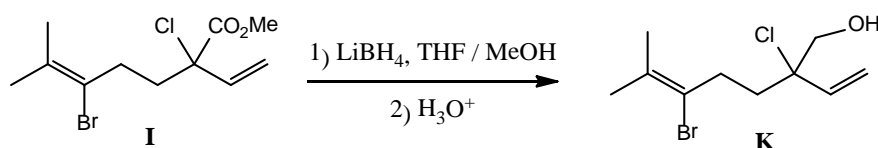
58. Dans les spectres infra-rouge des quatre stéréo-isomères qui composent le produit **G**, les larges bandes centrées à 3492 ou 3503 cm^{-1} indiquent la présence de **liaisons O-H alcool liées par liaisons hydrogène**. De plus, les signaux intenses centrés à 1732 ou 1743 cm^{-1} sont caractéristique de **liaisons C=O** de type **ester non conjugué**. Dans le passage **F** \rightarrow **G**, on **réduit donc les cétones en alcools secondaires** de manière **chimio-sélective** car NaBH_4 n'est pas assez réactif pour réduire des esters.

59. On part du composé **F** **racémique** qui est le mélange **équimolaire** des deux énantiomères **F₁** et **F₂**. Les ions BH_4^- attaquent préférentiellement **F₁** (resp. **F₂**) suivant **la face la moins encombrée** du carbonyle de sa fonction cétone, donc **à l'opposé** du groupe $-\text{CO}_2\text{Me}$. On obtient ainsi les stéréo-isomères **G₁** et **G₂** de manière majoritaire et les stéréo-isomères **G'₁** et **G'₂** de manière minoritaire. En outre, l'attaque de l'ion BH_4^- sur **F₁** donnant **G₁** et l'attaque de l'ion BH_4^- sur **F₂** donnant **G₂** sont **images l'une de l'autre dans un miroir plan**, donc **équiprobables** : on obtient les énantiomères **G₁** et **G₂** dans les mêmes proportions. Pour la même raison, on obtient les énantiomères **G'₁** et **G'₂** dans les mêmes proportions. Le mélange final est donc **un double mélange racémique** par conséquent **optiquement inactif**.



60. Le passage **H** \rightarrow **I** est une **élimination**. Le DBU étant une **base encombrée** donc **non nucléophile**, on **favorise l'élimination** par rapport à la substitution nucléophile.

61. Dans le passage **I** \rightarrow **K**, on **réduit l'ester en alcool primaire**.

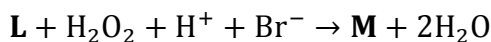
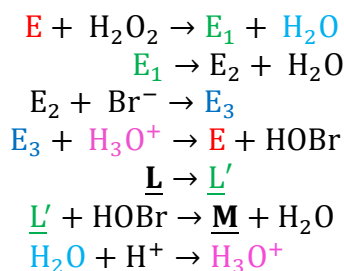


62. Le cation tributylammonium est **lipophile** donc **bien solvaté dans un solvant organique** tel que le HMPA. L'utilisation du bromure de tributylammonium permet donc d'entraîner des **ions bromure en phase organique**.

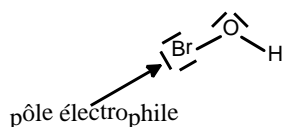
B.2. Étude cinétique de la catalyse par une bromoperoxydase

63. Un catalyseur est une espèce qui **augmente la vitesse** d'une réaction **sans changer la valeur de $\Delta_r G^\circ$** . Un catalyseur est **à la fois un réactif et un produit de réaction**, si bien qu'**il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction**.

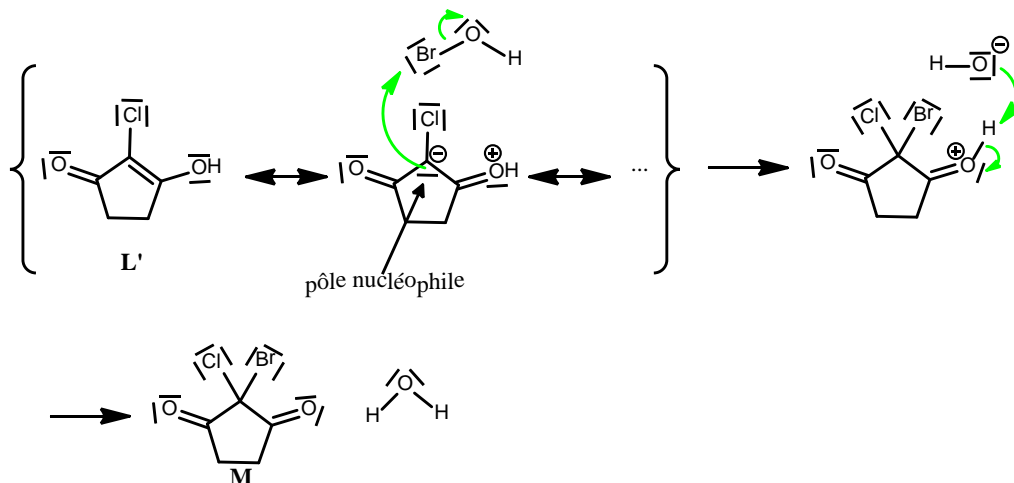
64.



65. Comme $\chi(\text{Br}) = 2,96 < \chi(\text{O}) = 3,44$, le pôle électrophile de la molécule HOBr se trouve **au niveau de l'atome de brome**.



66.



67. Appliquons l'A.E.Q.S. à \mathbf{E}_1 et \mathbf{E}_3 :

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{E}_1]}{dt} \simeq 0 &= v_1 - v_{-1} - v_2 = k_1[\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2] - (k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2)[\mathbf{E}_1] \\ \Rightarrow \frac{[\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\mathbf{E}_1]} &= \frac{k_{-1}(\text{app}) + k_2}{k_1} = K \end{aligned}$$

$$\frac{d[\mathbf{E}_3]}{dt} \simeq 0 = v_3 - v_{-3} - v_4 = k_3[\mathbf{E}_2][\text{Br}^-] - (k_{-3} + k_4[\text{H}_3\text{O}^+])[\mathbf{E}_3]$$

$$\Rightarrow \frac{[\mathbf{E}_2][\text{Br}^-]}{[\mathbf{E}_3]} = \frac{k_{-3} + k_4(\text{app})}{k_3} = K'$$

68. Appliquons l'A.E.Q.S. à \mathbf{E}_2 :

$$\frac{d[\mathbf{E}_2]}{dt} \simeq 0 = k_2 \times \frac{[\mathbf{E}_1]}{\frac{[\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2]}{K}} + k_{-3} \times [\mathbf{E}_3] - k_3 \times \frac{[\mathbf{E}_2][\text{Br}^-]}{K' \times [\mathbf{E}_3]}$$

$$\left(\frac{k_3 \times K' - k_{-3}}{= k_4(\text{app})} \right) \times K \times [\mathbf{E}_3] = k_2 \times [\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\Rightarrow [\mathbf{E}_3] = \frac{k_2}{k_4(\text{app})} \times \frac{1}{K} \times [\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

69. Par définition, $v = \frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = v_6 = k_6[\mathbf{L}'][\text{HOBr}]$.

L'A.E.Q.S. appliquée à HOBr s'écrit :

$$\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} \simeq 0 = v_6 - v_4 \Rightarrow v = v_4 = k_4(\text{app})[\mathbf{E}_3]$$

Donc, avec la relation de la question 68, il vient :

$$v = k_4(\text{app})[\mathbf{E}_3] = \frac{k_2}{K} [\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

70. On a $[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{E}] + [\mathbf{E}_1] + [\mathbf{E}_2] + [\mathbf{E}_3]$, donc :

$$[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{E}] + \frac{[\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2]}{K} + \frac{k_2}{k_4(\text{app})} \frac{1}{K} [\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2] \times \left(\frac{K'}{[\text{Br}^-]} + 1 \right)$$

$$[\mathbf{E}]_0 = \frac{[\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2]}{K} \left(\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}_2]} + 1 + \frac{k_2}{k_4(\text{app})} \times \left(\frac{K'}{[\text{Br}^-]} + 1 \right) \right)$$

Donc

$$v = \frac{k_2}{K} [\mathbf{E}][\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{k_2[\mathbf{E}]_0}{\frac{K}{[\text{H}_2\text{O}_2]} + 1 + \frac{k_2}{k_4(\text{app})} \times \left(\frac{K'}{[\text{Br}^-]} + 1 \right)}$$

71. D'après la question précédente :

$$\Rightarrow \frac{[\mathbf{E}]_0}{v_0} = \frac{K}{k_2} \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + \frac{K'}{k_4(\text{app})} \frac{1}{[\text{Br}^-]_0} + \frac{1}{k_4(\text{app})} + \frac{1}{k_2}$$

72. D'après la question 71, à pH et $[\text{Br}^-]_0$ constants :

$$\frac{[\mathbf{E}]_0}{v_0} = \frac{\mathbf{a}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + \mathbf{b} \text{ avec } \mathbf{a} = \frac{K}{k_2} \text{ et } \mathbf{b} = \frac{K}{k_4(\text{app})} \frac{1}{[\text{Br}^-]_0} + \frac{1}{k_4(\text{app})} + \frac{1}{k_2}$$

À pH et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ constants :

$$\frac{[\text{E}]_0}{v_0} = \frac{\mathbf{c}}{[\text{Br}^-]_0} + \mathbf{d} \text{ avec } \mathbf{c} = \frac{K}{k_4(\text{app})} \text{ et } \mathbf{d} = \frac{K}{k_2} \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} + \frac{1}{k_4(\text{app})} + \frac{1}{k_2}$$

Ce qui est bien en accord avec les résultats expérimentaux.