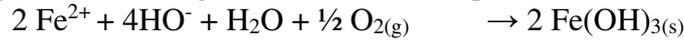


## Partie 1 Un extrait Agro 2021

L'objectif de cet extrait (= partie 1-B du sujet) est l'étude cinétique de la réaction bilan :



Rappel sur la notation « p » en chimie:  $\text{pOH} = -\log[\text{HO}^-]$

## Partie 1 – Éliminer d'une eau le fer et le manganèse

Le fer et le manganèse sont deux éléments fortement abondants dans les eaux fluviales et les eaux usées de certaines industries. Ils y sont présents majoritairement sous forme d'ions au degré d'oxydation +II. Pour les eaux destinées au réseau d'eau potable, les taux de ces éléments sont régulés à la fois pour la couleur, le goût et l'odeur qu'ils peuvent créer. Le pH des eaux étudiées ici est compris entre 5 et 8, c'est-à-dire analogue à celui des eaux de sources souterraines. Pour ces deux polluants, que sont le fer et le manganèse, la stratégie pour les éliminer consiste à opérer des transformations chimiques afin de former des solides qui sont retirés par filtration.

## B. Traitements d'une eau contenant du fer

Pour éliminer le fer, un traitement simple et efficace est d'effectuer une aération de l'eau. De l'air est injecté dans la solution pour atteindre la saturation en dioxygène dans l'eau et le solide qui se forme est filtré. Dans cette partie, la concentration classique en ions  $\text{Fe}(\text{II})$  dans les eaux à purifier vaut  $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On considère une eau à  $\text{pH} = 7$ , à  $25^\circ \text{C}$  et contenant des ions  $\text{Fe}(\text{II})$ .

La cinétique de la réaction est étudiée afin d'optimiser l'opération d'aération et en particulier de connaître le temps nécessaire à la consommation du fer dissous. La loi de vitesse postulée est du type :

$$v = k_0 \times [\text{Fe}^{2+}]^a \times [\text{HO}^-]^b \times (\text{P}_{\text{O}_2})^c$$

Dans une première série d'expériences, trois solutions, dont la concentration en ions fer est fixée ( $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), sont préparées à  $25^\circ \text{C}$ . La valeur du pOH de chacune de ces solutions est fixée par l'utilisation d'un tampon ajusté en début de réaction ( $\text{pOH} = 6,21$  ;  $6,39$  et  $6,52$ ). Enfin, la réaction d'oxydation des ions fer (II) est réalisée à la pression atmosphérique pour une composition normale de l'air. La concentration en ions fer (II) dans le milieu est déterminée à intervalles réguliers en dosant un prélèvement de la solution.

Les courbes présentées sur la figure 1 montrent l'évolution du logarithme népérien de la concentration en ions fer (II) au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions fer (II).

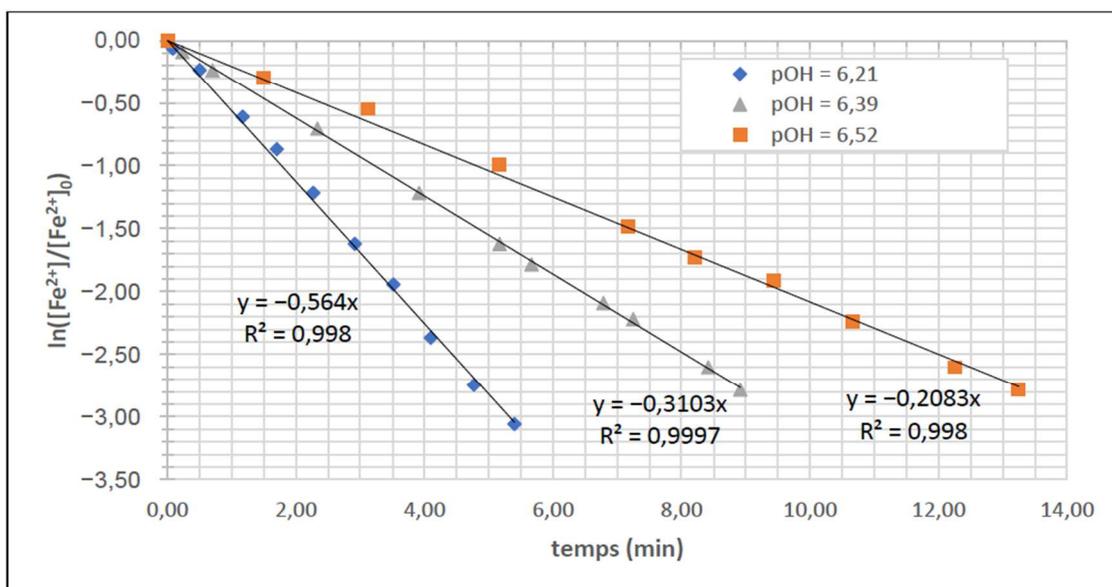


Figure 1 : évolution du logarithme népérien de la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions  $\text{Fe}^{2+}$  pour trois valeurs de pOH indiquées en légende.

Le dosage du fer contenu dans les prélèvements est assuré par spectrophotométrie. Pour cela, un excès d'un agent complexant est ajouté à la solution prélevée sans modification de volume. Le complexe formé étant fortement coloré, la solution résultante est analysée par spectrophotométrie dans le domaine du visible.

15. Expliquer le principe du dosage par spectrophotométrie en indiquant la loi physique sur laquelle il repose et en précisant les unités de chacun des termes impliqués.
16. À partir de cette première série d'expériences, déterminer **a**, l'ordre partiel en ions fer. Justifier cette détermination.
17. Calculer la valeur de la constante de vitesse apparente de la réaction dans le cas de la transformation la plus rapide.

Pour continuer l'étude, une autre série d'expériences est menée en faisant varier la pression en dioxygène et la concentration en ions hydroxyde. La concentration initiale en ions fer (II) est la même que celle de la première série ( $[Fe^{2+}]_0 = 40,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Pour chaque expérience, la régression linéaire du logarithme népérien de la concentration en ions fer (II) au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions fer (II),  $\ln([Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0)$ , en fonction du temps est réalisée comme précédemment. La pente obtenue pour chaque droite de régression linéaire est relevée et reportée dans le tableau 1 avec les valeurs correspondantes de pression en dioxygène et de concentration en ions hydroxyde.

$P_{O_2} \text{ (atm)}$	0,209	0,209	0,209	0,209	0,209	0,209	0,107	0,153	0,174	0,184	0,195
$10^8 \times [HO^-] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	3,16	4,00	4,56	5,02	7,25	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
$100 \times \text{pente (min}^{-1}\text{)}$	-1,68	-2,63	-3,45	-4,33	-8,90	-16,83	-8,50	-12,20	-13,70	-14,60	-15,70

Tableau 1 : valeurs, pour chaque expérience, de la pression en dioxygène, de la concentration en ions hydroxyde et de la pente de la droite obtenue par régression linéaire de  $\ln([Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0)$  en fonction du temps.

18. En expliquant la méthode utilisée, déterminer les ordres partiels **b** et **c** correspondant respectivement aux ions hydroxyde et à la pression en dioxygène.

## Partie 2 Un extrait de G2E 2024

La (-)-**polycavernoside A** est une molécule isolée dans une algue rouge *polycarvernosa tsundai* par Yasumoto. Cette algue rouge a été responsable d'intoxications alimentaires dans les années 90. La structure de cette molécule est présentée ci-dessous en figure 1.

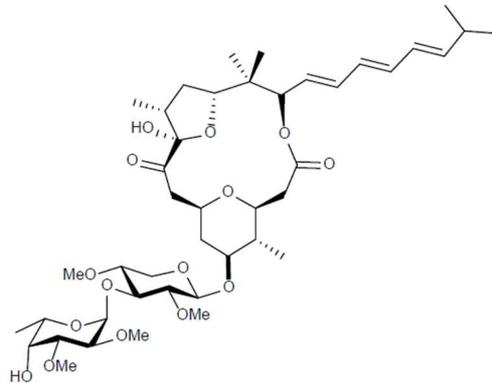


Figure 1 – Structure de la (-)-**polycavernoside A**

On s'intéresse uniquement à la synthèse d'un synthon permettant de former la polycavernoside A : il s'agit du composé **1**. La synthèse du composé **1** s'effectue en partant de l'acide 2-méthylpropanoïque **2**. Le schéma global de la synthèse est présenté en figure 2.

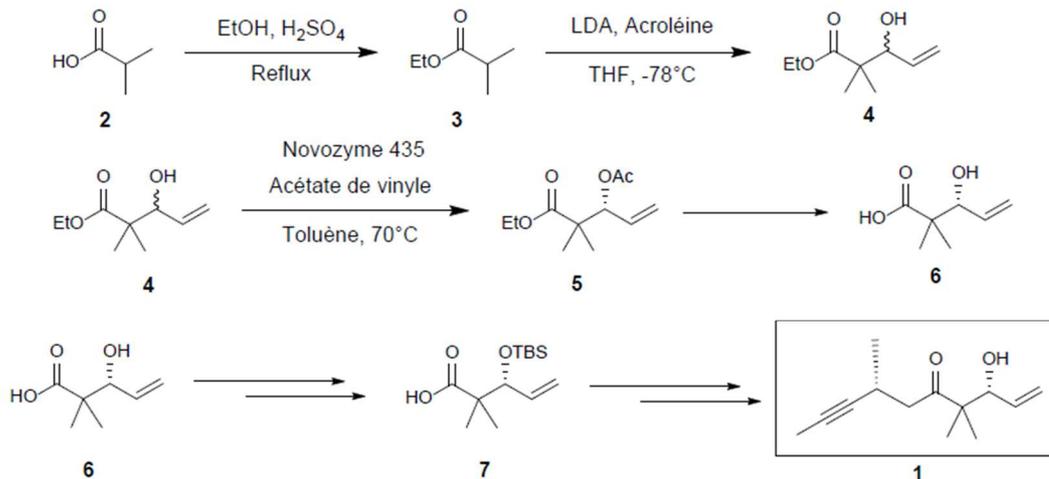


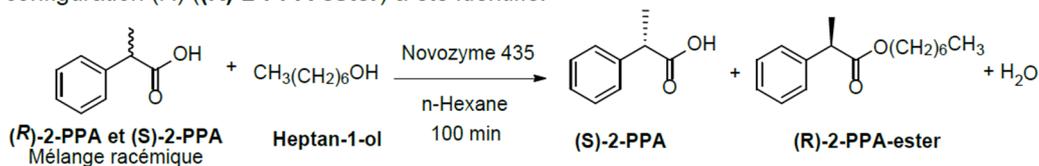
Figure 2 – Schéma global de la synthèse du composé **1**

1. Donner la configuration absolue (stéréodescripteur) des atomes de carbone asymétriques du composé **1** en justifiant.

### Partie 3 : Etude cinétique d'une catalyse asymétrique

La conversion du composé **4** en composé **5** (figure 2, page 2) est un cas de catalyse asymétrique : Novozyme 435 est un catalyseur enzymatique permettant d'obtenir un seul des énantiomères du composé **5**.

Pour exemplifier cette stratégie, on étudie l'action de l'enzyme Novozyme 435 lors de l'estérification énantiosélective de l'acide 2-phénylpropanoïque (**2-PPA**) (en mélange racémique) à l'aide de l'**heptan-1-ol**. À l'issue de cette transformation dans les conditions proposées, seul l'ester de configuration (*R*) (**(R)-2-PPA-ester**) a été identifié.



On étudie dans un premier temps l'influence de la température sur la conversion du mélange racémique en figure 3.

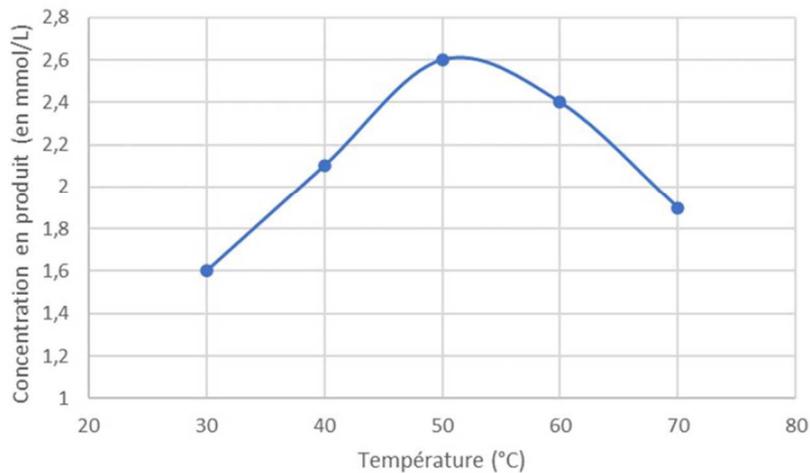


Figure 3 – Influence de la température sur la conversion du mélange racémique.

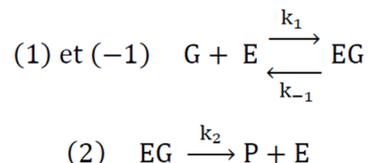
10. À l'aide de la figure 3, justifier l'existence d'une température optimale pour la catalyse enzymatique en interprétant le comportement de l'enzyme à basse température et à haute température.

On souhaite modéliser simplement l'action de l'enzyme sur l'un des énantiomères du mélange racémique à estérifier. D'après les auteurs, un temps de 100 min est optimal pour observer une conversion exclusive de l'acide **(R)-2-PPA** sans observer une réelle conversion pour l'acide **(S)-2-PPA**. Afin de modéliser et quantifier la cinétique de cette réaction, on étudiera le modèle de

Michaelis-Menten. Pour cela, on fait une étude avec plusieurs concentrations en substrat tout en fixant la concentration en heptan-1-ol.

Dans ce modèle, le substrat organique **G** (soit le **(R)-2-PPA** ou le **(S)-2-PPA**) réagit avec l'enzyme **E** pour conduire à un intermédiaire appelé complexe enzyme-substrat **EG** de façon réversible dans un premier acte élémentaire, et on notera ensuite **P** le produit obtenu (l'ester associé) dans le second acte élémentaire. On supposera la concentration en alcool comme étant constante lors des différentes études.

On pourra noter  $v_1, v_{-1}$  et  $v_2$  les vitesses volumiques des actes élémentaires (1), (-1) et (2) et  $k_1, k_{-1}$  et  $k_2$  les constantes de vitesses associées.



La concentration en quantité de matière des différentes espèces X sera notée [X] à un temps quelconque et  $[X]_0$  à l'instant initial. On notera  $v$  la vitesse de l'estérification du substrat G.

11. Utiliser la conservation de la matière enzymatique pour donner une relation entre  $[E]_0$ , [E] et [EG].

12. Préciser les conditions d'application de l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS).

13. Appliquer l'AEQS au complexe enzyme-substrat pour démontrer la relation suivante :

$$v_0 = \left( \frac{d[P]}{dt} \right)_0 = \frac{v_{\max} \times [G]_0}{K_M + [G]_0}$$

Il est demandé de préciser l'expression des constantes  $v_{\max}$  et  $K_M$  en fonction des constantes  $k_1, k_{-1}, k_2$  et  $[E]_0$ .

14. Interpréter physiquement la signification de  $v_{\max}$  et  $K_M$ .

On effectue ensuite une linéarisation de Lineweaver-Burk. Cette linéarisation consiste à tracer

$$\frac{1}{v_0} = f\left(\frac{1}{[G]_0}\right).$$

Les résultats sont présentés pour chaque énantiomère sur les graphiques des figures 4 et 5.

15. Déterminer les constantes  $v_{\max}$  et  $K_M$  afin de quantifier l'action de l'enzyme sur chaque énantiomère.

16. Commenter les résultats en précisant notamment si le modèle de Michaelis-Menten permet d'interpréter la stéréosélectivité de la réaction.

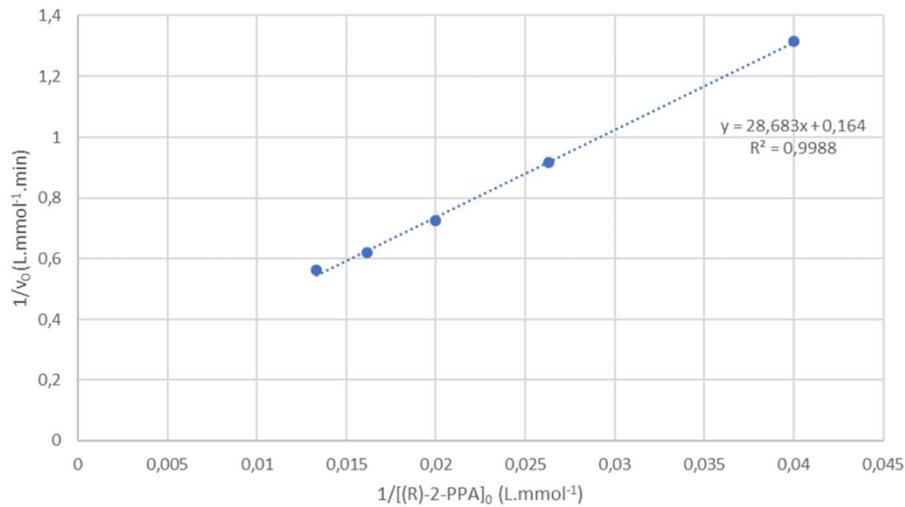


Figure 4 – Linéarisation de Lineweaver – Burk pour le substrat de configuration R.

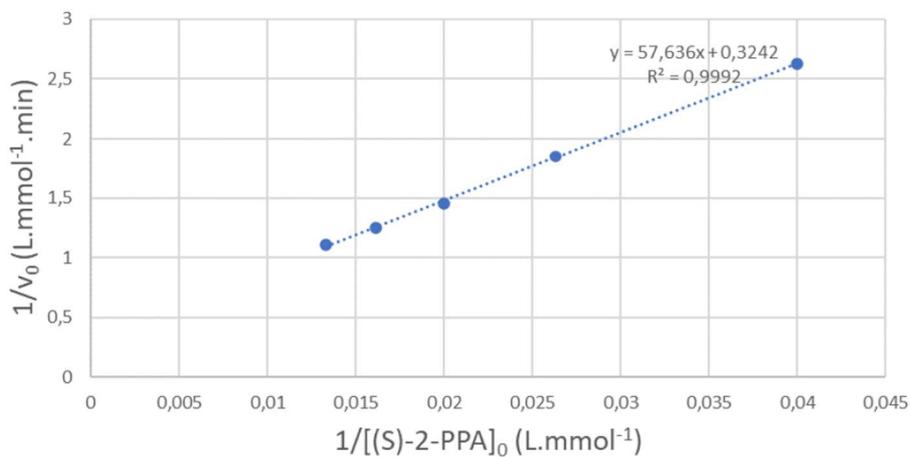
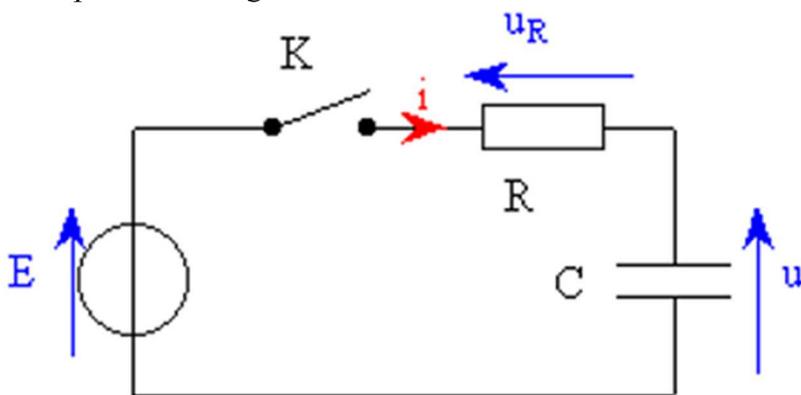


Figure 5 – Linéarisation de Lineweaver – Burk pour le substrat de configuration S.

### Partie 3 Charge d'un condensateur

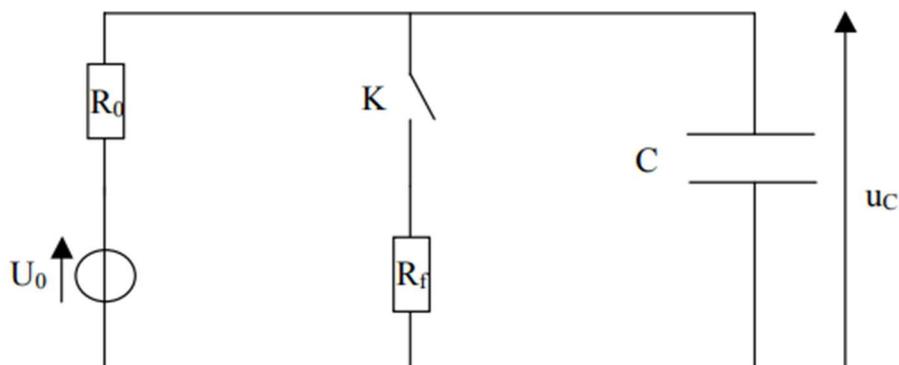
On étudie le circuit ci-dessous, composé d'un résistor, d'un condensateur initialement déchargé, d'un interrupteur et d'un générateur. A l'instant  $t=0$ , on ferme l'interrupteur.



- 1 - Etablir l'équation différentielle vérifiée par la tension  $u(t)$ .
- 2 - Définir une constante de temps  $\tau$  que l'on explicitera
- 3 - Donner l'expression de  $u(t)$
- 4 - Donner l'expression de l'intensité  $i(t)$
- 5 - Donner l'allure de la courbe  $i(t)$ . Commenter à l'instant  $t=0$ .
- 6 - Si on prend en compte la résistance interne  $r$  du générateur, comment sont modifiées les expressions précédentes ?

## Partie 4 Etude du flash d'un appareil photo

Un flash est une lumière brève et intense émise par une lampe. La lampe flash est ici modélisée par une résistance  $R_f$ . On modélise un flash d'appareil photo par le circuit ci-dessous : une résistance  $R_f$  en parallèle avec un condensateur de capacité  $C$ . L'ensemble est placé aux bornes d'un circuit d'alimentation modélisé par une source de tension continue de f.é.m.  $U_0$  en série avec un résistor de résistance  $R_0$ . On suppose que l'interrupteur est ouvert depuis très longtemps et on le ferme à  $t = 0$ .



- 1) Etude avant fermeture de K
  - (a) Avant que l'on ferme l'interrupteur, quelle est la tension  $u_c(0^-)$  aux bornes du condensateur ?
  - (b) Etablir l'expression de l'énergie électrique  $E$  stockée dans un condensateur quand on le charge avec une tension  $u$ .
  - (c) Application numérique : calculer l'énergie  $E_0$  dans le condensateur avant fermeture de K.
- 2) A  $t = 0$ , on ferme l'interrupteur K.
  - (a) Montrer que l'équation différentielle satisfaite par  $u_c(t)$  pour  $t > 0$  est de la forme
$$u_c(t) + R_{eq}C \cdot du_c/dt = U_{eq}$$
et on donnera les expressions des constantes  $R_{eq}$  et  $U_{eq}$ .
  - (b) Résoudre l'équation différentielle satisfaite par  $u_c(t)$  pour  $t > 0$ .
  - (c) Représentez graphiquement l'allure de  $u_c(t)$ . Est-ce une charge ou une décharge ?
- 3) Exprimer et calculer l'énergie finale  $E'$  dans le condensateur quand  $t \rightarrow +\infty$
- 4) Qu'est devenue l'énergie perdue par le condensateur ?
- 5) Donnez l'ordre de grandeur du temps nécessaire à la décharge du condensateur (on attend une valeur numérique)

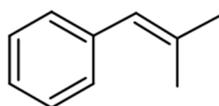
Données numériques :

$C = 80 \mu\text{F}$  et  $U_0 = 200 \text{ V}$ .

$R_f = 15 \Omega$  et  $R_0 = 120 \Omega$ .

## Partie 5 Addition Electrophile

On considère l'addition de l'acide chlorhydrique HCl sur le substrat suivant :



- 1 - Justifier le caractère nucléophile ou électrophile du substrat et du réactif HCl.
- 2 - En précisant soigneusement le mécanisme de cette addition, identifier le produit majoritaire formé.
- 3 - Quelle est la sélectivité de cette réaction ?
- 4 - Le produit final a-t-il un (des) carbone(s) asymétrique(s) ? Une activité optique ?
- 5 - Quelle est l'étape limitante du mécanisme ? Pourquoi ?
- 6 - En déduire simplement l'ordre de la réaction