

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées. Les téléphones portables, "smartphones" et tout autre objet connecté doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire et l'utilisation du blanc correcteur et effaceur est interdite. Les découpages et collages sur la copie sont interdits.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas si nécessaire.

Données

Capacité thermique de l'eau : $c_p(\text{eau}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Densité de l'eau : $d = 1,00$

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

Quelques masses molaires :

Entité	C	H	O	Na	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	12,0	1,0	16,0	23,0	110,0

pK_a de quelques couples acide/base :

Acide	CH_3COOH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	H_2CO_3	HCO_3^-
Base	CH_3COO^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
pK_a	4,8	4,8	4,9	6,4	10,3

Données thermodynamiques à 298 K :

Espèce	$\text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq})$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-285,6	0,0	-285,6	-486,0	-277,6
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	70,0	130,7	70,0	86,6	160,7

Table de spectroscopie RMN :

Hydrogène	Déplacement chimique (ppm)
$\text{CH}_3\text{-C}$	0,80-1,0
$\text{CH}_3\text{-C}_{\text{ar}}$	1,20-1,30
$\text{R-CH}_2\text{-CO-R}$	2,3-2,8
$\text{R-CH}_2\text{-COOH}$	2,3-2,8
C=C-H	4,5-6,2
$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$	6,5-8,2
R-CHO	9,5-10,0
R-COOH	10,0-12,0

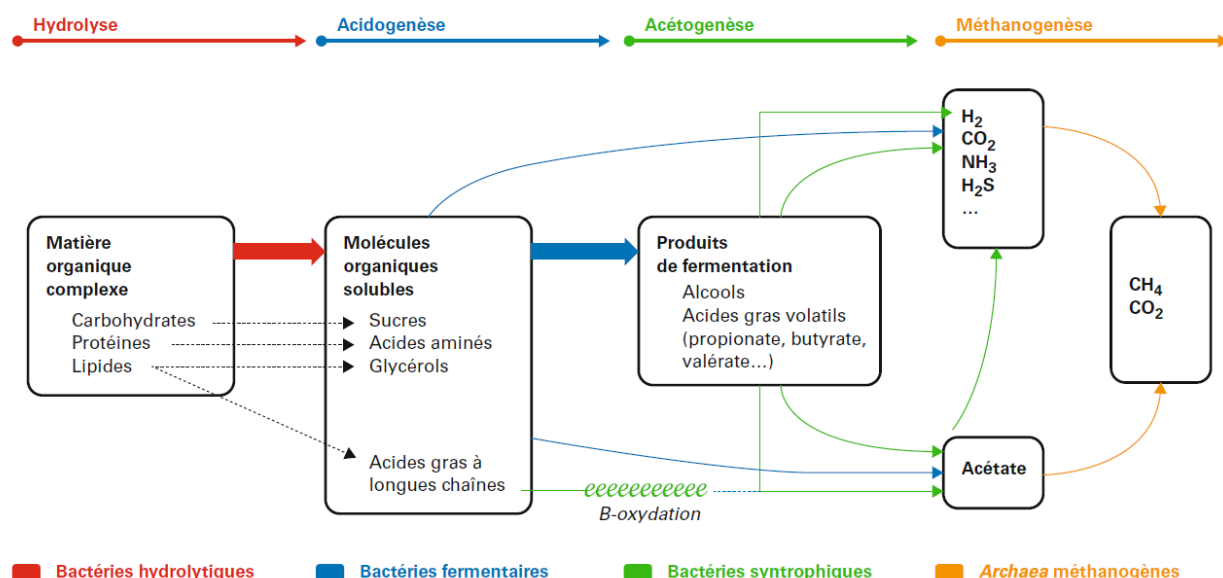
C_{ar} désigne un carbone dans un cycle phényle.

Étude de la méthanisation

On propose dans ce problème d'étudier le processus de méthanisation. Il s'agit de convertir de la biomasse, c'est-à-dire des déchets organiques, en composés valorisables tels que le méthane ou le dihydrogène. Les déchets organiques utilisés sont très divers : eaux usées, boues de station d'épuration, déjections animales. Cette transformation, réalisée dans un méthaniseur, nécessite le développement de bactéries afin de permettre aux différentes réactions chimiques de se dérouler. La méthanisation se déroule en quatre étapes principales : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétatogénèse et la méthanogénèse.

Document 1 : Les quatre étapes de la méthanisation

D'après Escudie et al., Tech. Ing., BIO 5100 V2 2017.



Partie 1 : Étude des réactions en solution aqueuse dans le méthaniseur

Les réactions ayant lieu dans le méthaniseur font intervenir de nombreuses espèces acido-basiques tels que l'acide éthanoïque (CH_3COOH), l'acide propanoïque ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) ou encore l'acide butanoïque ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$). Ces acides sont nommés Acides Gras Volatils (AGV) et sont issus de l'étape d'acidogénèse. Il convient de pouvoir contrôler la concentration de ces AGV. En effet, un excès d'AGV entraînerait des baisses de pH ce qui pourrait conduire à inhiber l'action des bactéries. Afin d'éviter cela, on utilise une solution équimolaire en ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et en dihydrogénocarbonate (H_2CO_3) comme solution tampon.

1. Dresser le diagramme de prédominance associé aux espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Donner le qualificatif associé à l'espèce HCO_3^- .
2. Expliciter le rôle et les propriétés d'une solution tampon. Justifier que la solution dans le méthaniseur est une solution tampon.
3. Calculer le pH au sein du méthaniseur, puis déterminer sous quelle forme est l'acide butanoïque dans le méthaniseur.

La solubilité du butanoate de sodium ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$) dans l'eau pure est de $22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans le méthaniseur on observe que la concentration en ion sodium est d'environ $0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et que celle en forme majoritaire de l'acide butanoïque est d'environ $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Déterminer si le butanoate de sodium solide est présent dans le méthaniseur.

Partie 2 : Étude thermodynamique de la méthanisation

La production de méthane repose en particulier sur les réactions listées dans le tableau ci-dessous. Ces réactions sont assurées par des enzymes mais seuls les aspects thermodynamiques sont étudiés ici. L'utilisation d'enzymes impose de contrôler la température du méthaniseur : on la prend constante et égale à 313 K. Le dihydrogène joue un rôle particulier puisqu'il est produit par certaines réactions et consommé par d'autres. L'objectif de cette partie est de montrer qu'il n'est possible de produire du méthane que dans une certaine gamme de pression partielle en dihydrogène.

	Réaction	$\Delta_r G^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ à 313 K
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	à déterminer
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$	+71,67
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{liq}) = 2 \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$	+48,10
4	$4 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = \text{CH}_4 (\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	-135,6

5. Mettre en évidence l'effet catalytique des enzymes en représentant le profil réactionnel d'une réaction modèle se déroulant avec et sans enzyme. Préciser si les enzymes ont une influence sur les caractéristiques thermodynamiques de la réaction.
6. On étudie la réaction 1 qui produit des ions éthanoate à partir d'éthanol.
 - a) À partir des données, calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction associées à la réaction 1. Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
 - b) En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de réaction pour la réaction 1 se déroulant à 313 K.

7. On souhaite étudier uniquement l'influence de la pression partielle en dihydrogène P_{H_2} sur les équilibres précédents. On considère que les autres espèces chimiques ont une activité égale à 1. On utilise alors la représentation dans la figure ci-dessous.

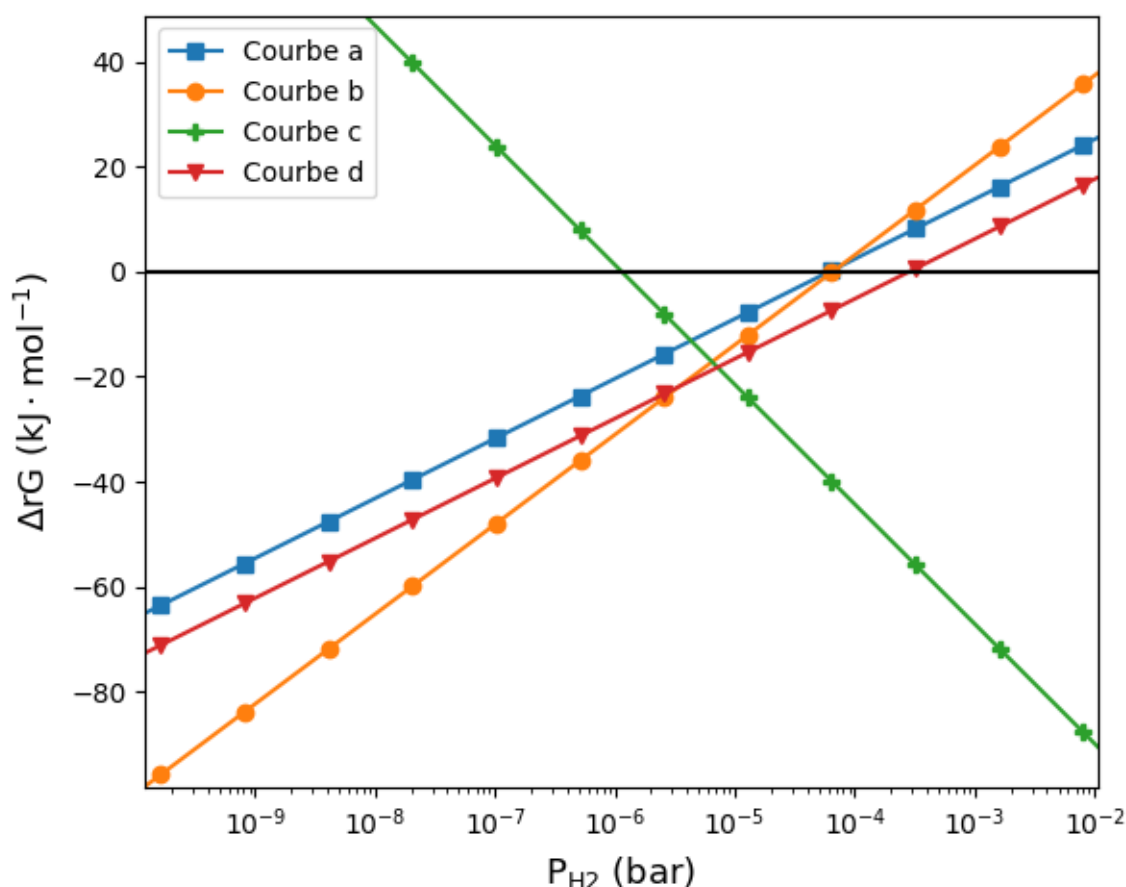


Figure 1 -- Évolution de l'enthalpie libre des réactions 1, 2, 3 et 4 en fonction de la pression partielle en dihydrogène, les activités des autres constituants étant fixées à 1.

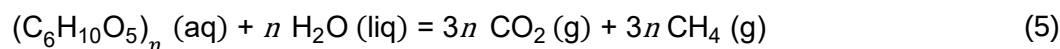
- Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_i$ pour les réactions 1 à 4 en fonction de P_{H_2} , T , R , P° et de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_i^\circ$ de la réaction correspondante.
- Attribuer les différentes droites obliques du diagramme donné en figure 1 aux équations précédentes.
- Préciser l'utilité et la signification de la droite horizontale.

Pour que la méthanisation puisse avoir lieu et que le réacteur fonctionne en régime permanent, on considère qu'il faut imposer une pression partielle en dihydrogène telle que chacune des quatre réactions se produise dans le sens direct.

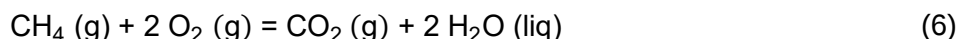
- Préciser l'intervalle de pression partielle en dihydrogène pour que le méthaniseur fonctionne en régime permanent.
- Discuter de l'impact environnemental que peut présenter un méthaniseur en termes de pollution et de risques.

Partie 3 : Valorisation du méthane par combustion

On modélise la matière première injectée dans le méthaniseur par de l'amidon de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. La réaction globale associée à la méthanisation est alors :



On considère que l'eau est en excès. Le méthane produit peut être utilisé comme combustible. La réaction modélisant la combustion du méthane est la suivante :

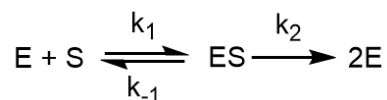


L'enthalpie standard de la réaction de combustion vaut : $\Delta_r H^\circ = -890 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

10. Déterminer la masse d'amidon nécessaire pour produire la quantité de méthane permettant, par sa combustion, d'amener 250 mL d'eau initialement à 20°C à ébullition. *Préciser les approximations effectuées lors de ce calcul. Cette question demande une prise d'initiative dont il est tenu compte dans le barème.*

Partie 4 : Étude de la cinétique bactérienne lors de la méthanisation

Dans cette partie, on s'intéresse à la cinétique associée au développement des bactéries et on se propose d'étudier le modèle de J. Monod. On notera par S le substrat disponible pour la croissance et par E la bactérie étudiée. On suppose alors que le mécanisme de croissance suit les étapes suivantes :



ES est un complexe entre la bactérie et son substrat. On peut comprendre ce mécanisme en le comparant au modèle de Mickaelis-Menten, à ceci près que le produit formé est la bactérie elle-même.

11. Exprimer la vitesse de disparition du substrat S en fonction des vitesses des étapes élémentaires.
12. En appliquant l'AEQS au complexe ES, montrer que la vitesse de disparition du substrat S est égale à la vitesse de l'étape 2.

On admettra que la conservation de la quantité totale de matière s'écrit à tout instant :

$$[E] + [S] + 2[ES] = [N]_0$$

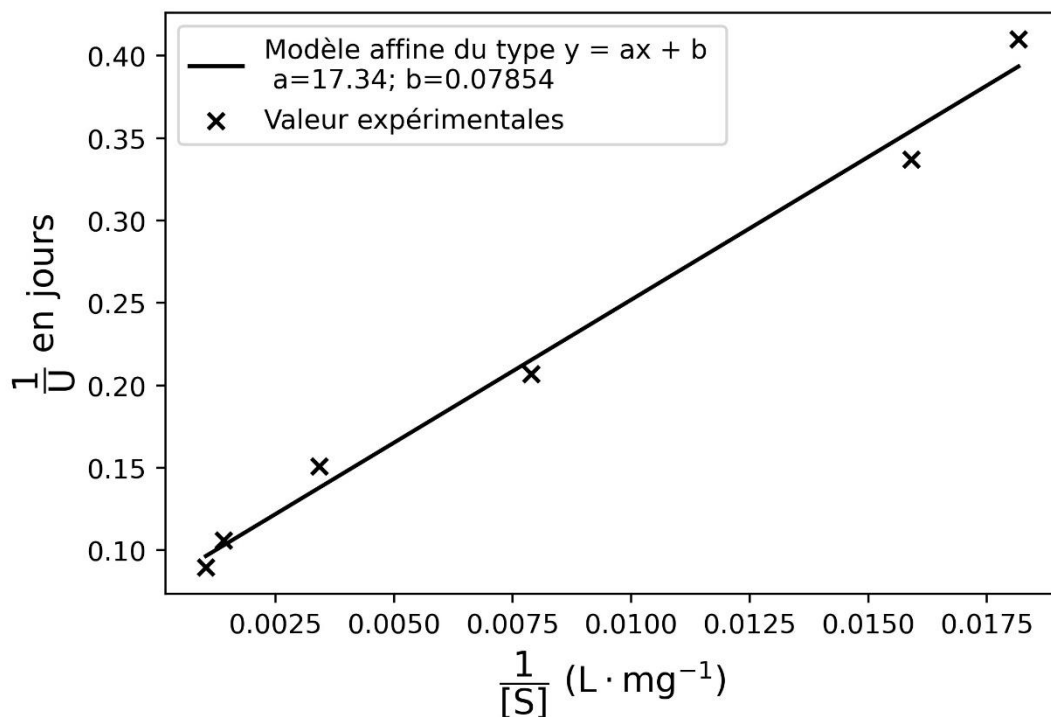
avec $[N]_0$ une constante que l'on considère comme un paramètre du problème.

13. Montrer que $[ES] = \frac{[N]_0[S] - [S]^2}{2[S] + K_M}$ en précisant l'expression de K_M en fonction des constantes cinétiques des étapes du mécanisme proposé.
14. En déduire l'expression de la vitesse de disparition du substrat S en fonction de k_2 , $[N]_0$, $[S]$, et K_M .

On définit $[B]$ la totalité de la biomasse présente dans le milieu comme $[B] = [E] + 2[ES]$. Il est possible de suivre expérimentalement l'évolution temporelle de $[B]$ dans le milieu réactionnel. En définissant la grandeur $U = \frac{1}{[B]} \times \frac{d[B]}{dt}$, et en se servant de l'expression de la vitesse de disparition du substrat, un développement théorique non détaillé ici permet d'arriver à la relation :

$$\frac{1}{U} = \frac{2}{k_2} + \frac{K_M}{k_2} \times \frac{1}{[S]}$$

L'étude de bactéries décomposant l'acide acétique a été menée. La concentration initiale en acide acétique, qui est le substrat, est de $1,568 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Le tracé de $\frac{1}{U} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ est donné ci-dessous. Les points expérimentaux ont été modélisés par une relation affine du type $y = a \times x + b$ qui est tracé sur le même graphique.



La valeur de k_2 peut être reliée, dans le cadre de ce modèle et en début de croissance uniquement, au temps de doublement des bactéries T_D grâce à la relation : $T_D = \frac{2 \ln 2}{k_2}$.

Cette relation nécessite l'approximation :

$$K_M \ll 2[S]$$

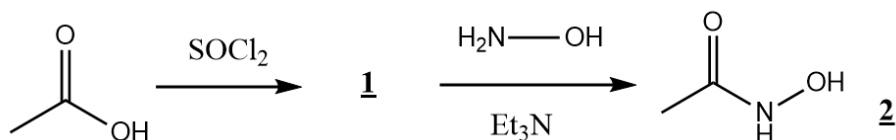
15. Estimer au bout de combien de temps on peut considérer que la quantité de bactérie utilisée a doublé.
16. Évaluer la validité de l'approximation réalisée (un argument numérique est attendu dans la réponse), puis critiquer le résultat obtenu à la question précédente.

Partie 5 : Étude de la synthèse d'hydroxylamides

Les hydroxylamides sont des composés très utilisés en chimie de par leur capacité à créer des complexes métalliques qui possèdent une couleur intense, ce qui justifie leur utilisation en chimie analytique. Cette partie étudie tout d'abord la synthèse organique de la fonction hydroxylamide avant de s'intéresser en particulier à la synthèse de la Tépoxaline, un anti-inflammatoire.

Synthèse de la fonction hydroxylamide

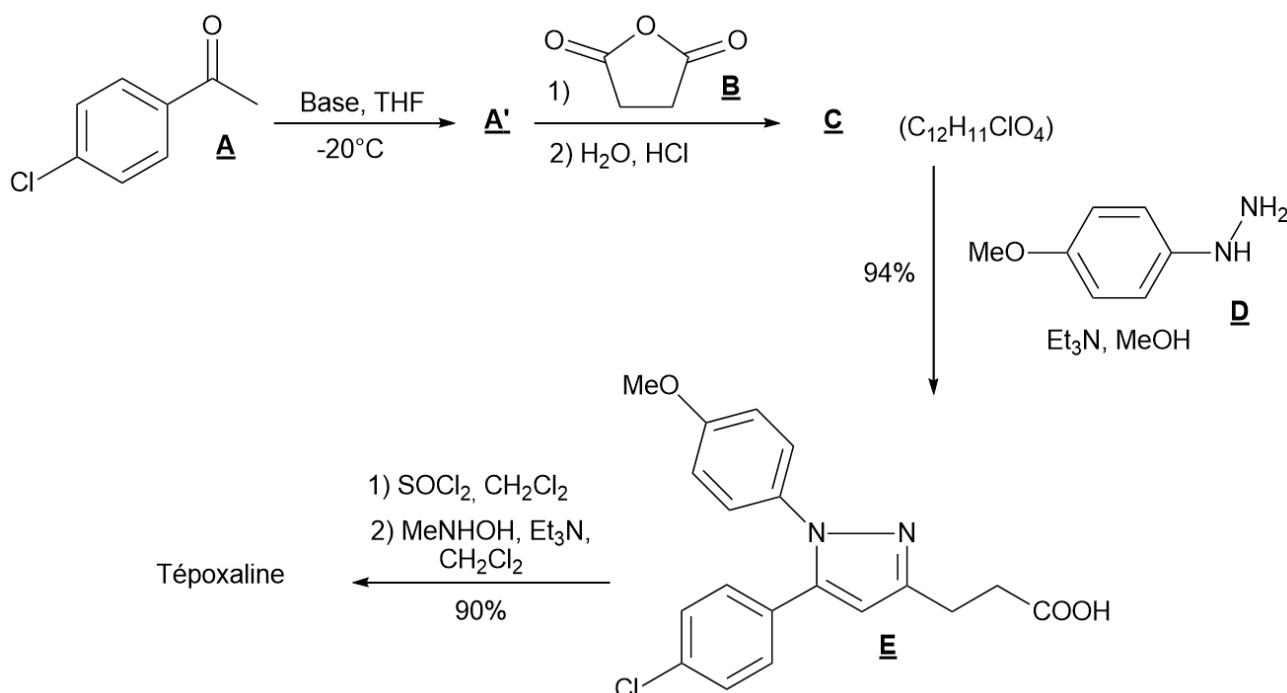
La fonction hydroxylamide peut être synthétisée à partir d'un acide carboxylique et de l'hydroxylamine suivant la séquence réactionnelle présentée ci-dessous.



17. Donner la structure du composé **1**.
18. Identifier le problème que l'on rencontre lorsqu'on réalise la synthèse d'un amide à partir d'un acide carboxylique et d'une amine, puis justifier la stratégie de synthèse mise en œuvre pour synthétiser l'hydroxylamide **2**.
19. Par analogie avec la synthèse d'un amide, proposer un mécanisme pour la transformation du composé **1** en composé **2**.
20. On peut également synthétiser des hydroxylamides à partir d'ester. Proposer une voie de synthèse (réactifs, conditions expérimentales, montage...) de l'éthanoate de méthyle à partir de l'acide éthanoïque permettant d'obtenir l'ester avec un bon rendement.

Synthèse de la Tépoxaline

On étudie la synthèse de la Tépoxaline selon la voie développée par Murray & Coll détaillée ci-après :



On donne la masse molaire de certains composés :

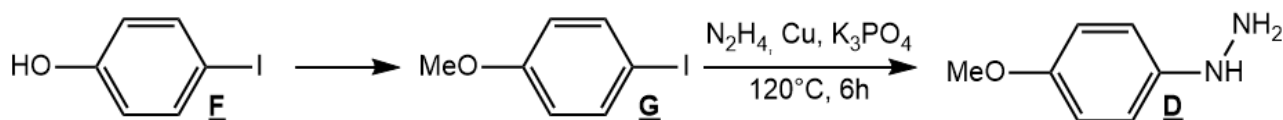
Composé	Masse molaire (g·mol ⁻¹)
A	154,59
B	100,07
C	254,67

21. Justifier que le composé **A** présente un H acide. Proposer alors une structure pour le composé ionique **A'** ainsi qu'une base adaptée pour son obtention.
22. On étudie l'obtention du composé **C** à partir du composé **A'** et de l'anhydride succinique **B**. Par analogie avec la réaction de Claisen, déterminer la structure du composé **C** et proposer un mécanisme pour sa formation.
23. Justifier que l'anhydride succinique **B** soit ajouté après la base utilisée pour former **A'**. On argumentera la réponse à l'aide de la structure de sous-produits potentiels.
24. Le composé **C** est siège d'équilibres céto-énoliques. Le spectre RMN du composé **C**, réalisé dans CDCl₃, est donné ci-dessous. On indique qu'en RMN les noyaux d'hydrogène portés par des groupes hydroxyle conduisent à des signaux peu visibles.

Signal	Déplacement chimique (ppm)	Forme	Intégration
1	2,7	Multiplet (signal mal résolu)	2H + 2H
2	6,1	Singulet	1H
3	7,5	Non fournie	2H
4	7,9	Non fournie	2H

- a) Montrer que le spectre RMN indique que le composé **C** se trouve majoritairement sous une forme énol que l'on dessinera.
- b) Attribuer les signaux du spectre RMN à la forme énol proposée.
- c) Expliquer pourquoi la forme énol du composé **C** est majoritaire.

Le réactif **D**, utilisé pour la formation du composé **E**, peut être obtenu selon la séquence réactionnelle suivante :



25. Proposer des conditions opératoires pour synthétiser le composé **G** à partir du composé **F** et donner le mécanisme associé à la réaction proposée.

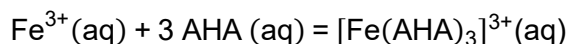
Les deux étapes de transformation du composé **A** en composé **C** mettent en jeu 19,3 g de composé **A**, 5,0 g de composé **B** et 125 mmol de la base choisie par les auteurs de la synthèse. Un total de 10,8 g de composé **C** est obtenu.

26. À l'aide de l'ensemble des informations contenues dans cette partie, calculer le rendement global de la synthèse de la Tépoخالine depuis le composé **A**.

Partie 6: Titrage des AGV par la méthode de Montgomery

Complexation des hydroxylamides par les ions fer III

En ce qui concerne la méthanisation, une des méthodes développées pour analyser la quantité d'acides gras volatils (AGV) au sein du méthaniseur est la méthode de Montgomery qui repose sur l'utilisation des hydroxylamides synthétisées dans la partie précédente. L'acétatohydroxylamide AHA est un ligand qui peut former des complexes métalliques en présence de fer. La coordination des complexes est 3:1. La réaction associée à la formation du complexe est :



La constante thermodynamique de cette réaction est notée β et vaut 10^{28} .

27. Déterminer la configuration électronique du fer ($Z = 26$) et de l'ion Fe^{3+} .

28. On ajoute $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'acétatohydroxylamide à 10 mL de chlorure de fer III à la concentration de $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition de l'état d'équilibre.

Application à la méthode de Montgomery

On donne ci-dessous le protocole pour appliquer la méthode de Montgomery afin de déterminer la concentration en acides gras volatils (acide éthanoïque, propanoïque ou butanoïque).

Étape 1 : Clarifier l'échantillon par filtration ou centrifugation.

Étape 2 : Prélever $V_0 = 0,5 \text{ mL}$ du liquide et l'introduire dans un tube à essai sec. Ajouter $1,5 \text{ mL}$ d'éthan-1,2-diol et $0,2 \text{ mL}$ d'acide sulfurique dilué à $8,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Chauffer pendant trois minutes puis immédiatement refroidir à l'aide d'eau froide.

Étape 3 : Ajouter $0,50 \text{ mL}$ de sulfate d'hydroxylammonium à $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $2,0 \text{ mL}$ d'hydroxyde de sodium à $4,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Étape 4 : Verser $V_1 = 10 \text{ mL}$ de chlorure de fer (III) à $0,07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ préparé dans une solution d'acide sulfurique à $0,356 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une fiole jaugée de 25 mL . Y ajouter ensuite le contenu du tube à essai et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée. Mesurer l'absorbance de la solution à l'aide d'une cuve de 4 cm de large.

On modélisera tous les acides gras volatils comme étant de l'acide éthanoïque. On négligera leurs propriétés acido-basiques. L'analyse d'un échantillon à l'aide du protocole décrit précédemment aboutit à une absorbance de 0,44.

L'étape 1 permet de convertir l'acide éthanoïque en ester en présence d'éthan-1,2-diol, introduit en excès. L'étape 2 permet d'obtenir la fonction hydroxylamide à partir de l'ester précédent. On suppose que les transformations chimiques réalisées lors de ces étapes sont totales. Le fer introduit dans la dernière étape est en excès.

29. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant ses hypothèses.

30. On note C la concentration en quantité de matière d'acide éthanoïque dans l'échantillon de l'étape 1. Exprimer C' la concentration en quantité de matière de complexe obtenu à l'issue de l'étape 4 en fonction de C et des volumes pertinents.

La procédure de Montgomery appliquée à des solutions étalons de complexe $[\text{Fe}(\text{AHA})_3]^{3+}$ donne les résultats suivants :

Solution	1	2	3	4
Concentration en complexe $[\text{Fe}(\text{AHA})_3]^{3+}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$2,50 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$	$7,50 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-4}$
Absorbance	0,195	0,315	0,495	0,650

Solution	5	6	7	8
Concentration en complexe $[\text{Fe}(\text{AHA})_3]^{3+}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$
Absorbance	0,820	1,015	1,165	1,345

31. Proposer un protocole précis pour obtenir 100 mL de la solution 1 à partir de la solution 4.

Afin de fonctionner correctement, la concentration en AGV dans le méthaniseur ne doit pas excéder une concentration de $1,7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

32. Déterminer la concentration en AGV dans l'échantillon testé, puis indiquer si l'échantillon testé décrit un fonctionnement normal du méthaniseur.

Fin énoncé