

ÉCOLES NORMALES SUPÉRIEURES
ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

CONCOURS D'ADMISSION SESSION 2014

FILIÈRE BCPST

COMPOSITION DE CHIMIE

Épreuve commune aux ENS de Cachan, Lyon, Paris et de l'ENPC

Durée : 4 heures

L'utilisation des calculatrices n'est pas autorisée pour cette épreuve.

★ ★ ★

Présentation générale

Le fer est un élément essentiel à la vie. Cependant, il peut aussi devenir toxique pour les cellules en cas d'accumulation. De nombreuses maladies sont liées à l'homéostasie du fer (anémie, β -thalassémie, ataxie de Friedreich, hémochromatose...). Une stratégie thérapeutique consiste à utiliser des chélateurs du fer pour lutter contre les maladies liées à la surcharge en fer. Récemment, plusieurs ligands du fer ont été proposés pour traiter certains cancers et des maladies neurodégénératives (Parkinson, Alzheimer...).

Dans ce problème, nous nous intéressons à des molécules complexantes du fer, appelées sidérophores. La première partie concerne la synthèse totale d'un sidérophore naturel, l'entérobactine. La deuxième partie est l'étude physico-chimique de la complexation du fer et de sa libération. **Les deux parties sont indépendantes.**

Données

• Spectres RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).

Protons	Déplacement chimique (ppm)
-CO-NH- (amide)	6,0 – 8,5
-CH ₂ -COOR (ester)	4,0 – 4,4
-CH ₂ -NH-CO-	3,8 – 4,1
Ar-H (aromatique)	6,0 – 9,0

Dans la description des spectres de résonance magnétique nucléaire, les multiplicités des signaux sont données de la manière suivante : *s* : singulet ; *d* : doublet ; *t* : triplet ; *q* : quadruplet ; *m* : multiplet ou massif ; *dd* : doublet de doublets. Les constantes de couplages (J) sont données en Hz. Les intégrations relatives des signaux sont données dans les spectres sous la forme nH , n étant le nombre d'atomes d'hydrogène magnétiquement équivalents.

• Autres données.

Numéro atomique du fer : $Z(\text{Fe}) = 26$; $\ln 2 = 0,693$;

Constante de solubilité : $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 38$; Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$ à 25°C ;

$(RT/F) \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25°C , R étant la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday.

Partie 1 : Synthèse de l'entérobactine

L'entérobactine (Figure (1)) est un sidérophore naturel issu de micro-organismes, capable de fixer le Fe(III) avec une constante d'affinité de plus de 10^{30} . Ces molécules sont impliquées dans le transport du fer dans certaines bactéries et jouent un rôle important dans leur croissance. L'entérobactine est synthétisée en très faible quantité par ces micro-organismes. Plusieurs synthèses ont été proposées. Dans cette partie, nous étudierons une synthèse de l'entérobactine à partir de la L-sérine (d'après Corey *et al. Tetrahedron Lett.* 1977 et Rastetter *et al. J. Org. Chem.* 1981).

L'entérobactine est constituée d'une partie cyclique composée de trois sérines, et de trois fonctions catéchols (Figure (1)), liées au squelette par une liaison amide. Les fonctions catéchol sont les groupements capables de complexer le Fe(III), via les atomes d'oxygène.

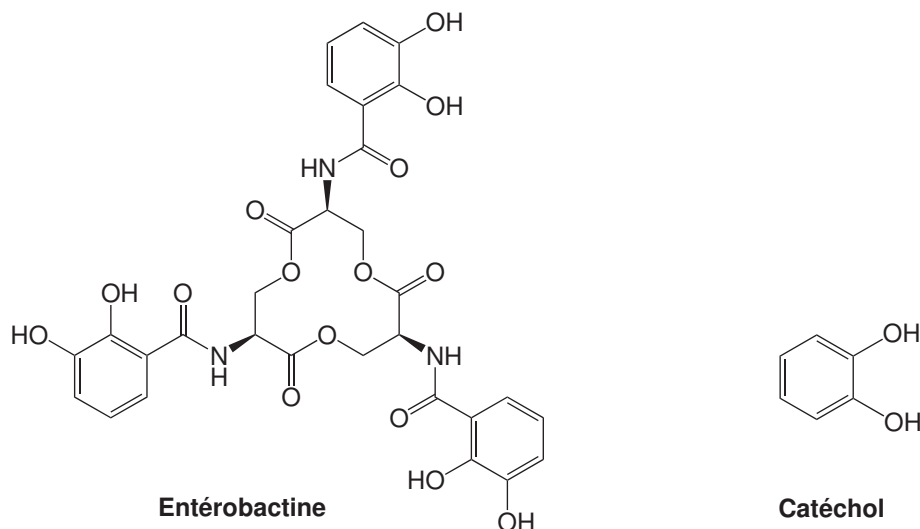


Figure 1 – Structure de l'entérobactine et du groupement catéchol.

I Stéréochimie

La L-sérine est l'acide 2-amino-3-hydroxypropanoïque.

1. Dessiner la L-sérine en projection de Fisher. Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique. Justifier.
2. Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques de l'entérobactine. Combien de stéréoisomères possède-t-elle ?
3. Le pouvoir rotatoire mesuré à 25°C d'une solution à $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'entérobactine dans l'éthanol est de $+7,40^{\circ}$. Quel appareil permet de mesurer cette grandeur ? Expliquer brièvement son principe, en vous aidant d'un schéma.

II Formation des oligomères de la L-sérine

4. Donner le nom des différents groupes fonctionnels de la L-sérine.

On réalise la réaction de dimérisation de la L-sérine en présence de DCC (dicyclohexylcarbodiimide) afin d'activer la fonction acide carboxylique de la L-sérine (Figure (2)).

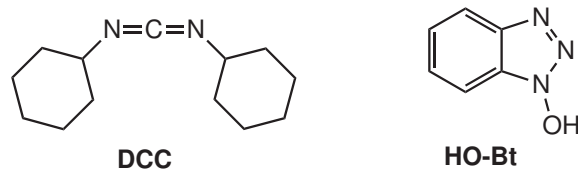


Figure 2 – Structures du DCC (dicyclohexylcarbodiimide) et du HO-Bt (1-hydroxybenzotriazole).

- Indiquer le site électrophile du DCC. Proposer un mécanisme de la réaction d'un acide carboxylique R-COOH avec le DCC, sachant que la première étape est une réaction acido-basique qui permet d'activer le DCC.
- Cet acide carboxylique "activé" peut réagir avec des fonctions nucléophiles telles qu'un alcool (R¹-OH) ou une amine (R²-NH₂). Pour chaque cas, indiquer la structure du produit final obtenu. Détailler le mécanisme réactionnel dans le cas de l'alcool.
- Le 1-hydroxybenzotriazole (HO-Bt, Figure (2)) peut réagir plus rapidement avec l'acide carboxylique "activé" de la question (6.). Donner la structure de l'ester formé.
- Cet ester réagit à son tour plus rapidement avec l'alcool que l'acide carboxylique "activé" de la question (6.). Que peut-on dire du rôle de HO-Bt ?
- Indiquer les fonctions nucléophiles de la sérine. Justifier la nécessité de protéger certaines fonctions de la sérine avant de réaliser la synthèse de l'entérobactine.

III Première voie de synthèse

Cette première voie de synthèse consiste à greffer un groupement catéchol sur la L-sérine pour former le monomère de l'entérobactine, puis à former le trimère cyclique. On prépare deux synthons : la molécule **D** (Figure (3)) à partir du composé **A** où la fonction alcool est protégée par le groupe benzyle (Bn = -CH₂-C₆H₅) et la molécule **F** (Figure (4)) à partir du composé **B** où l'amine est protégée.

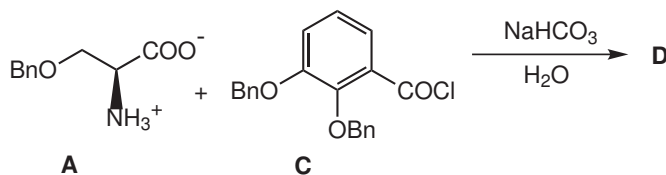


Figure 3 – Schéma de synthèse de la molécule **D**.

- L'acylation de **A** avec **C** se fait directement dans l'eau pour donner le composé **D**. Proposer un mécanisme de formation de **D** en précisant la structure de ce dernier. Indiquer le rôle de NaHCO₃.
- La fonction carboxylate de **B** réagit sur le *para*-Br-C₆H₄-CO-CH₂-Br pour donner la molécule **B'**. Donner la nature du mécanisme impliqué. Proposer un mécanisme pour cette réaction.
- Proposer un mécanisme de la déprotection de la fonction amine de **B'**, en présence de HBr.
- Donner les structures de **E** et **F**. Indiquer les sites nucléophiles de **E**. Justifier la chimiosélectivité lors de l'addition de **E** sur **C**.

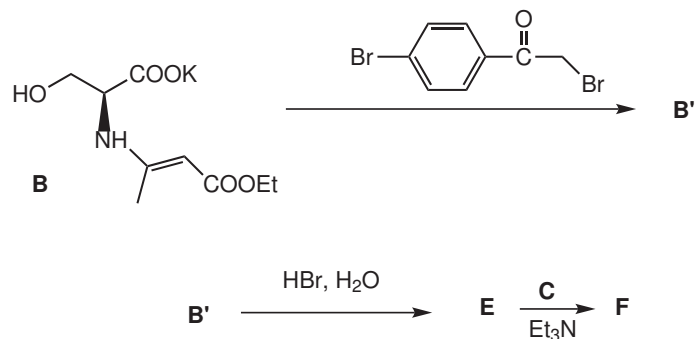


Figure 4 – Schéma de synthèse des molécules **E** et **F**.

Le couplage de **D** et **F**, en présence de DCC et HO-Bt conduit à deux produits diastéréoisomères : le dimère L,L et le dimère D,L (Figure (5)). En effet le composé **D** peut subir une racémisation en présence de DCC, en formant une azlactone (Figure (6)).

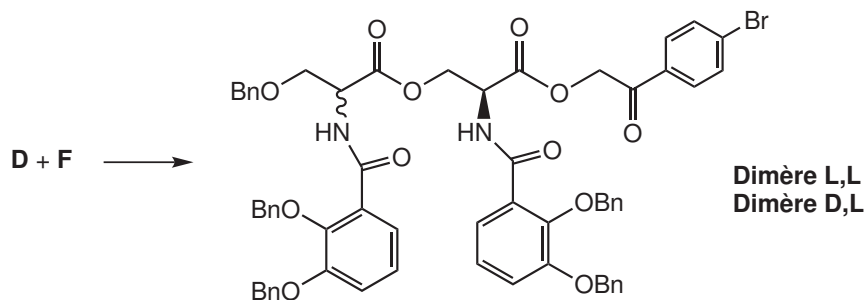


Figure 5 – Schéma de synthèse des dimères L,L et D,L.

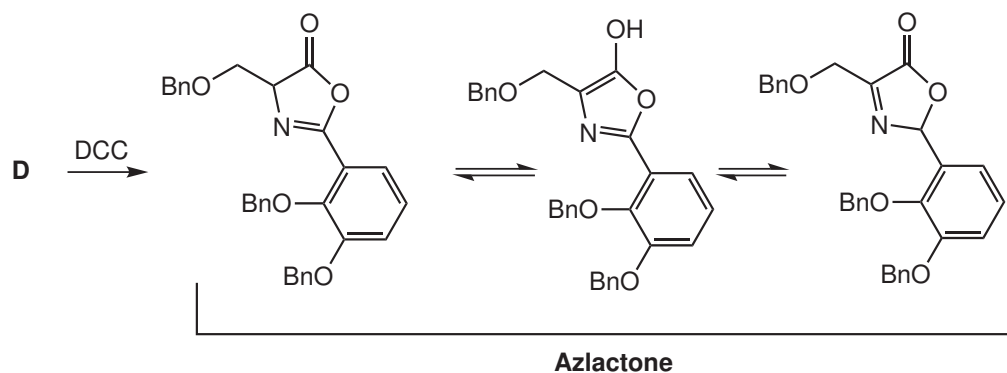


Figure 6 – Synthèse de l'azlactone.

14. Quelle est la relation entre les trois azlactones dessinées Figure (6) ? Proposer un mécanisme de formation de ces azlactones.
15. En déduire pourquoi une racémisation est observée lors du couplage.

IV Protection des différentes fonctions de la L-sérine

Pour éviter toute racémisation de la L-sérine, une deuxième stratégie a été élaborée. Il s'agit de former dans un premier temps le squelette cyclique de l'entérobactine puis de greffer les catéchols. La L-sérine réagit avec le chloroformiate de benzyle (noté Z-Cl) selon le schéma représenté en Figure (7).

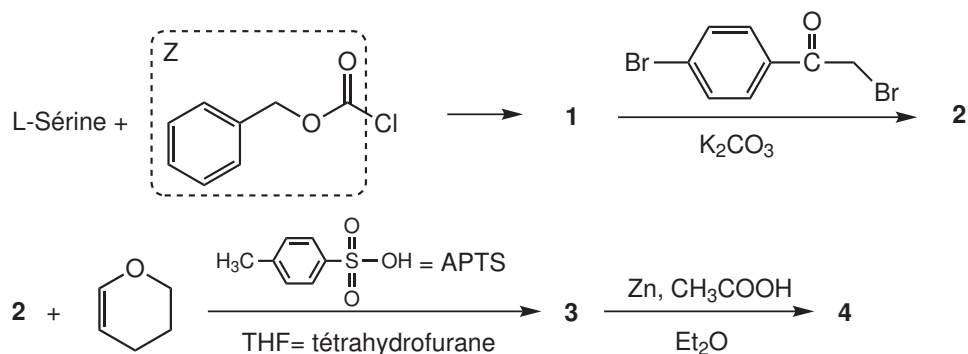


Figure 7 – Synthèse de la molécule 4.

16. En comparant la nucléophilie des amines et des alcools, déterminer la structure du composé **1**, et proposer un mécanisme expliquant sa formation.
17. La deuxième étape est la protection de la fonction acide carboxylique de **1**. Indiquer le rôle de K_2CO_3 . Donner la structure de **2**.
18. Proposer un mécanisme pour la formation de **3**, en précisant le rôle de l'acide *para*-toluènesulfonique (APTS). Donner la structure de **3**.
19. La fonction ester de **3** est transformée en acide carboxylique pour donner **4**, en présence de Zn et d'acide acétique 5 % dans de l'éther. Pourquoi n'utilise-t-on pas les conditions acides d'hydrolyse classique d'un ester ?
20. Lors de la transformation de **3** en **4**, il se forme également de la *para*-bromoacétophénone ($p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$) sous forme liquide. Indiquer une méthode simple pour séparer **4** de ce produit.

V Couplage

Le schéma représenté en Figure (8) décrit la formation d'un composé **7**, précurseur de l'entérobactine.

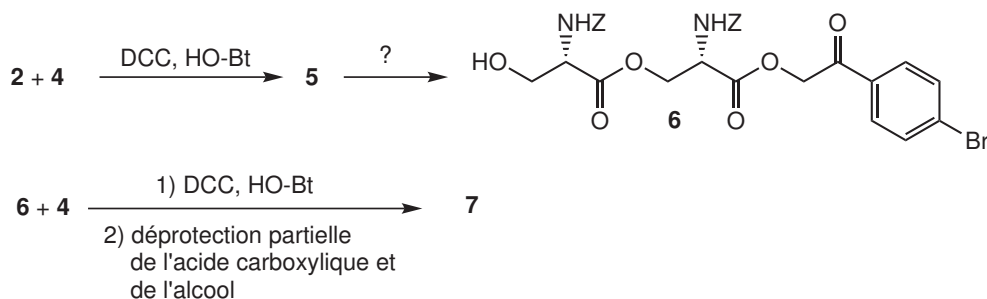


Figure 8 – Synthèse du composé **7**.

21. Donner la structure de **5**.
22. Proposer des conditions opératoires permettant l'obtention de **6** à partir de **5**.
23. Donner la structure du composé **7** pour lequel les fonctions alcool et acide carboxylique ont été déprotégées.

La Figure (9) décrit la transformation du précurseur **7** en entérobactine.

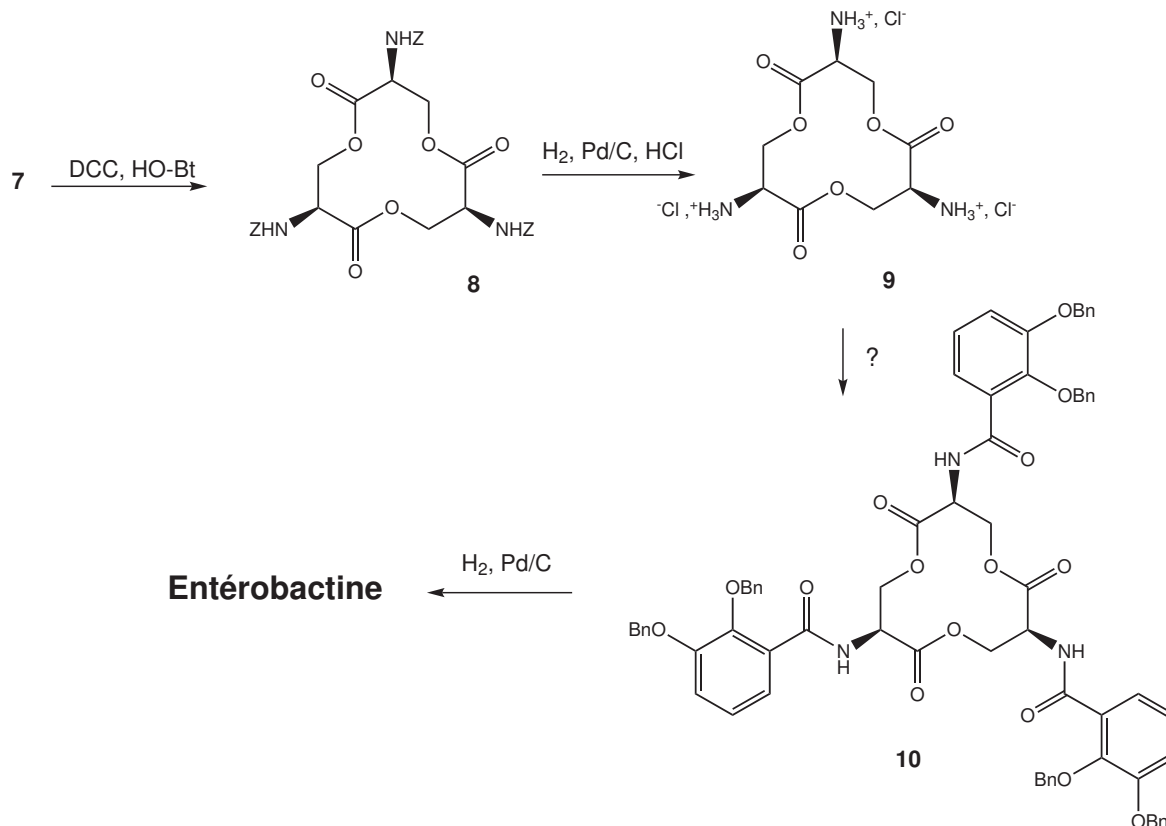


Figure 9 – Transformation de **7** en entéroactine.

24. La cyclisation de **7** en **8** est une étape délicate (Figure (9)) réalisée en présence de DCC et HO-Bt et qui donne un très faible rendement. Expliquer. Quelle(s) condition(s) permet(tent) de favoriser la formation de **8** ?
25. L'entérobactine est ensuite obtenue après déprotection des fonctions amine (**9**) et formation de liaisons amide avec les catéchols protégés (**10**). Donner les réactifs nécessaires à la formation de **10**.
26. Le produit final est un solide. Quelle technique d'analyse autre que la RMN permet de vérifier la pureté de l'entérobactine obtenue ?
27. L'analyse RMN ^1H de l'entérobactine final réalisée dans du diméthyl sulfoxyde deutéré donne les déplacements chimiques suivants, exprimés en ppm par rapport au $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$: 9,06 (3H) ; 7,34 (3H) ; 6,98 (3H) ; 6,73 (3H) ; 4,94 (*m*, $J = 4,19$ Hz, $J' = 8,06$ Hz, 3H) ; 4,66 (*dd*, $J = 8,06$ Hz, $J' = 10,8$ Hz, 3H) et 4,41 (*dd*, $J = 4,19$ Hz, $J' = 10,8$ Hz, 3H). Attribuer ces signaux aux différents protons correspondants en justifiant votre réponse.

Partie 2 : Complexation du fer par des sidérophores

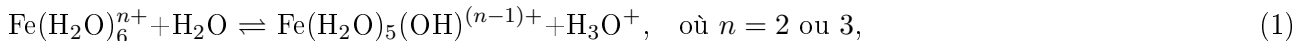
VI L'atome de fer et ses ions

28. Donner la configuration électronique de l'élément Fe dans son état fondamental ($Z = 26$), ainsi que celles des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
29. Indiquer les électrons de valence de ces deux ions.
30. Comparer les rayons ioniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

VII Le fer en solution aqueuse

31. Le Fe(III) en solution aqueuse forme un complexe hexaaquafer(III). Dessiner ce complexe en précisant sa géométrie.
32. Expliquer pourquoi cette espèce $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ possède des propriétés acides dans l'eau.

On considère les deux équilibres acido-basiques suivants :



$$\text{avec } K_n = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{(n-1)+}]}{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}]} \quad (2)$$

33. Comparer les constantes d'acidité K_2 et K_3 . Expliquer.

On notera par la suite les complexes de fer en omettant les ligands aqua. Ainsi $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ sera noté Fe^{3+} . Par la suite, on ne considérera plus les propriétés acido-basiques de Fe^{3+} . La concentration en Fe^{3+} est d'environ $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sérum.

34. Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, pour une concentration initiale en Fe^{3+} de $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
35. Donner l'expression de la concentration en Fe^{3+} libre, en fonction du pH, pour une concentration totale en Fe(III) de $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En déduire la concentration en Fe^{3+} libre, à $\text{pH} = 7,0$ dans le sérum.

La quantité de fer soluble est trop faible pour le fonctionnement des cellules. Le fer est donc solubilisé par des protéines, comme la transferrine, ou par des molécules de faible poids moléculaire, appelées sidérophores.

36. Calculer la valeur minimale de la constante de formation K_f du complexe LFe , permettant de solubiliser tout le Fe(III) contenu dans le sérum à l'aide d'un ligand noté L^{3-} , de concentration $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 7,0$.



VIII Étude de la complexation du Fe(III)

Les sidérophores sont classés en deux catégories, selon leurs fonctions chélatrices du fer : des groupes hydroxamates ou des groupes catéchols (Figure (10)).

37. Écrire les différentes formes mésomères de la base conjuguée de l'acide hydroxamique (Figure (10)). En comparant avec la fonction catéchol, déduire s'il s'agit d'un ligand mono- ou poly-dentate (préciser le ou les doublets donneurs).

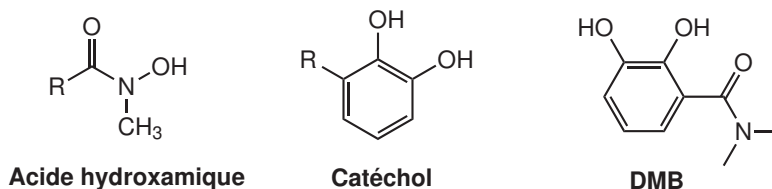


Figure 10 – Acide hydroxamique, catéchol et DMB.

Dans un premier temps, on étudie la complexation du Fe^{3+} par le DMB (2,3-dihydroxy-*N,N*-diméthylbenzamide, noté H_2L par la suite, Figure (10)), qui possède un groupe catéchol et peut mimer un bras de l'entérobactine. La Figure (11) représente le graphe de Bjerrum qui permet de tracer n , le nombre moyen de ligands liés au métal, en fonction de la concentration en L^{2-} . Les charges des différentes espèces sont omises dans la formule de Bjerrum.

$$n = \frac{1[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]} \quad (4)$$

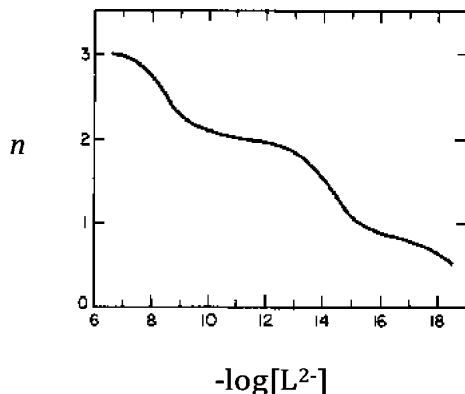


Figure 11 – Graphe de Bjerrum pour le $\text{Fe}(\text{III})$ en présence de DMB, où n est le nombre moyen de ligands liés au métal.

38. Combien de complexes successifs peuvent se former entre Fe^{3+} et DMB (L^{2-}) ? Ecrire les équations bilan de complexations successives et les expressions des constantes de formation successives associées K_{MLn} .
39. Donner la relation entre la constante de formation globale β_n et les constantes de formation successives K_{MLn} .
40. Montrer que $-\log[L^{2-}] = \log K_{ML1}$ à $n = 0, 5$. En déduire, d'après le graphe (Figure (11)), les valeurs des constantes de formation successives K_{MLn} . Estimer la valeur de la constante de formation globale β_n .

On étudie la complexation du Fe^{3+} par l'entérobactine (noté H_6Ent), qui possède trois groupements catéchols. Les spectres d'absorption UV-Visible du complexe ferrique de l'entérobactine en fonction du pH sont donnés sur la Figure (12).

Le spectre du complexe ferrique de l'entérobactine n'évolue pas pour des pH supérieurs à 7, ce qui signifie que le complexe est totalement déprotoné, il sera noté $\text{Fe}(\text{Ent})^{3-}$.

41. La Figure (12) montre que l'espèce $\text{Fe}(\text{Ent})^{3-}$ est en équilibre avec seulement un autre composé. Quelle(s) caractéristique(s) de cette figure permet(tent) d'affirmer cela ?

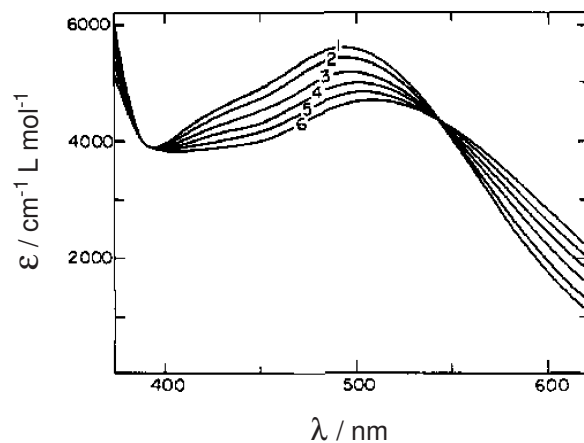
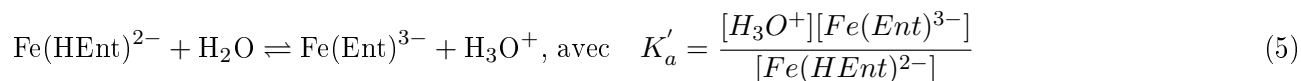


Figure 12 – Spectre UV-visible de l'entérobactine ferrique en fonction du pH : (1) pH = 7,29 ; (2) pH = 5,66 ; (3) pH = 5,11 ; (4) pH = 4,80 ; (5) pH = 4,53 et (6) pH = 4,23.

Ce deuxième composé est le complexe ferrique protoné une seule fois. On souhaite mesurer la constante d'acidité K'_a , à l'aide des spectres d'absorption.



On trace $1/\Delta A$ en fonction de $1/[\text{H}_3\text{O}^+]$ (Figure (13)).

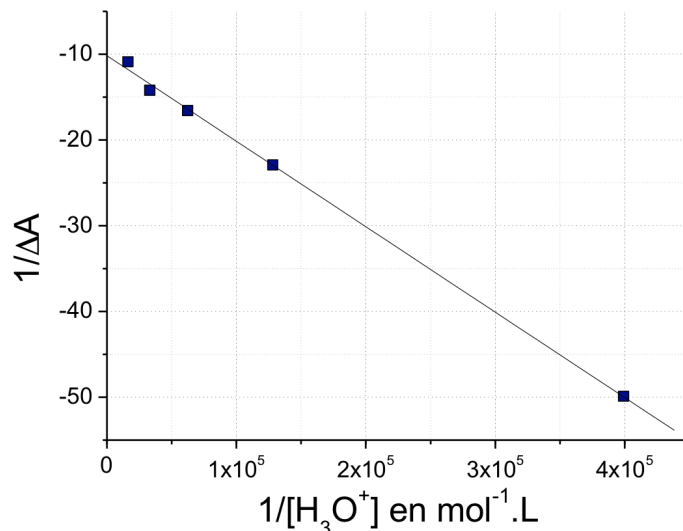


Figure 13 – $1/\Delta A$ en fonction de $1/[\text{H}_3\text{O}^+]$.

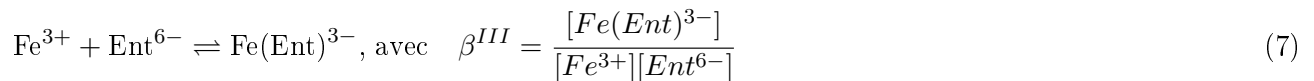
42. En utilisant la loi de Beer Lambert et en exprimant la conservation de la matière, démontrer l'expression suivante :

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\Delta \epsilon l [\text{Fe}(\text{Ent})^{3-}]_0} \left(1 + \frac{K'_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) \quad (6)$$

avec $\Delta A = A - A_0$, A_0 est l'absorbance de $\text{Fe}(\text{Ent})^{3-}$ seul, $\Delta \epsilon = \epsilon_{MHL} - \epsilon_{ML}$; ϵ_{MHL} et ϵ_{ML} sont les coefficients d'absorption molaire de $\text{Fe}(\text{HEnt})^{2-}$ et de $\text{Fe}(\text{Ent})^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{Ent})^{3-}]_0$, la concentration initiale en complexe et l la longueur de la cuve.

43. En déduire la valeur de K'_a .

On cherche à déterminer β^{III} , la constante globale de complexation de Fe^{3+} par l'entérobactine :



44. Pour mesurer cette constante, on se place à $\text{pH} = 4$. Expliquer pourquoi il n'est pas possible de faire une titration directe avec du Fe^{3+} .

On effectue donc une réaction d'échange avec l'EDTA (H_4Y). L'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) est un ligand hexadentate qui complexe de nombreux ions métalliques (Figure (14)).

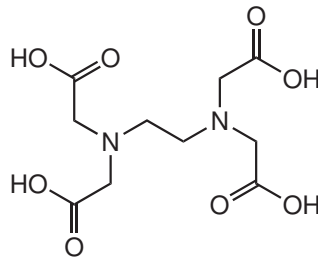
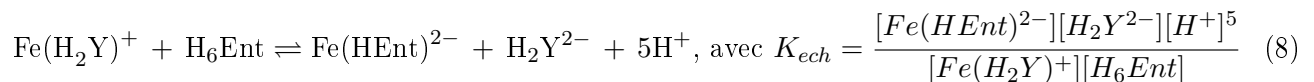


Figure 14 – Structure de l'EDTA.

À $\text{pH} = 4$, les espèces prédominantes sont H_6Ent et $\text{Fe}(\text{HEnt})^{2-}$ pour l'entérobactine et son complexe ferrique et H_2Y^{2-} et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{Y})^+$ pour l'EDTA et son complexe ferrique. La réaction d'échange à ce pH s'écrit donc :



45. Ecrire les équations de formation des complexes ferriques de l'entérobactine et de l'EDTA à $\text{pH} = 4$. En déduire l'expression des constantes de formation de ces complexes $K_{f\text{EntFe}}$ et $K_{f\text{YFe}}$.

46. Exprimer K_{ech} en fonction des constantes de formation $K_{f\text{EntFe}}$ et $K_{f\text{YFe}}$.

47. Déterminer la relation entre $K_{f\text{EntFe}}$, β^{III} , la constante d'acidité K'_a du complexe ferrique $\text{Fe}(\text{HEnt})^{2-}$, et celles K_{an} ($n = 1$ à 6) du ligand libre (H_6Ent).

$$K_{an} = \frac{[\text{H}_{n-1}\text{Ent}][\text{H}^+]}{[\text{H}_n\text{Ent}]} \quad , \quad n = 1 - 6 \quad (9)$$

48. La constante globale de complexation du Fe^{3+} par l'entérobactine, β^{III} est de 10^{52} . Commenter cette valeur en la comparant avec celle de la complexation du Fe^{3+} par DMB, β_n (question (40.)).

IX Libération du Fe^{3+}

Les complexes Fe-sidérophore sont ensuite reconnus par des récepteurs membranaires, ce qui permet le transport du fer du milieu extérieur à l'intérieur de la cellule. La libération du fer dans la cellule peut se faire soit par un échange de ligand, soit par hydrolyse du sidérophore, soit par protonation du complexe Fe-sidérophore après réduction du $\text{Fe}(\text{III})$.

On estime le potentiel standard apparent $E_1^{\circ'}$ à $\text{pH} = 7$ pour le couple $\text{Fe}^{III}(\text{Ent})^{3-}/\text{Fe}^{II}(\text{Ent})^{4-}$ à -750 mV.

49. Donner la relation qui relie les potentiels standard du couple $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ dans l'eau ($E_2^{o'}$) et complexé à l'entérobactine ($E_1^{o'}$) et les constantes globales de formation des complexes ferriques et ferreux, β^{III} et β^{II} .
50. La valeur estimée pour $E_2^{o'}$ est de +750 mV, calculer la constante de formation du complexe ferreux de l'entérobactine $\text{Fe}(\text{Ent})^{4-}$ à $\text{pH} = 7$.

Dans le cas de la libération du $\text{Fe}(\text{III})$ complexé à des protéines, un échange peut avoir lieu entre la protéine et des petites molécules chélatrices du $\text{Fe}(\text{III})$, comme l'EDTA (Figure (14)). Nous étudions ici la première étape de la capture du $\text{Fe}(\text{III})$ par l'EDTA à partir du complexe ferrique de la protéine FbpA ("Ferric binding protein A").



51. L'évolution de la concentration de Fe-FbpA en fonction du temps est suivie en mesurant l'absorbance à 481 nm (notée A). A cette longueur d'onde on considère que seul Fe-FbpA absorbe. La réaction est du pseudo-premier ordre par rapport à Fe-FbpA lorsque l'EDTA est en excès. Donner l'expression de l'absorbance A en fonction du temps. On notera la constante de vitesse k_{obs} .
52. Les concentrations initiales sont $9,26 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour Fe-FbpA et EDTA respectivement. A $\text{pH} = 6,5$ et à 25°C , on trouve une valeur de k_{obs} égale à $0,0693 \text{ s}^{-1}$. Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

On observe que k_{obs} dépend de la concentration en EDTA, selon la Figure (15). Pour expliquer cette observation expérimentale, on étudie deux mécanismes possibles (Mécanismes I et II).

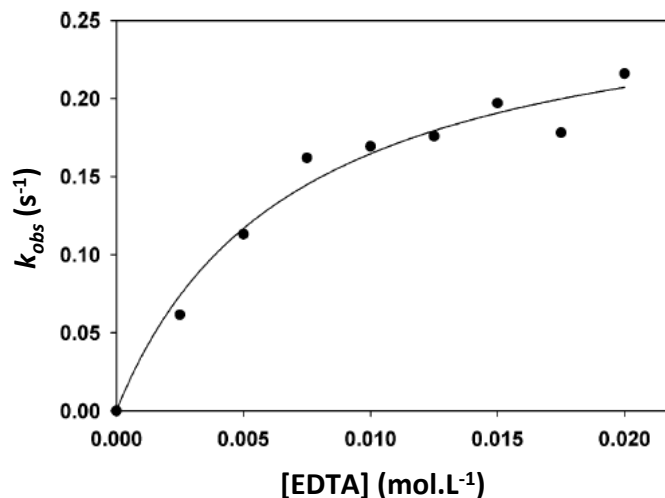


Figure 15 – Dépendance de k_{obs} en fonction de la concentration en EDTA.

- **Mécanisme I** : L'étape limitante est la formation d'une espèce ternaire entre le Fe, FbpA et l'EDTA. On notera cette espèce C = Fe-FbpA-EDTA (Figure (16)).

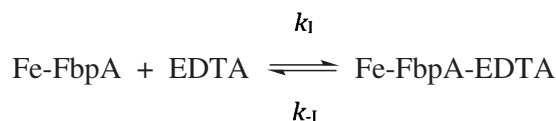


Figure 16 – Mécanisme I.

• **Mécanisme II** : Un équilibre s'établit rapidement entre Fe-FbpA et l'EDTA pour donner l'espèce intermédiaire C, qui subit un changement de conformation pour donner l'espèce D. Cette réaction est l'étape limitante (Figure (17)).

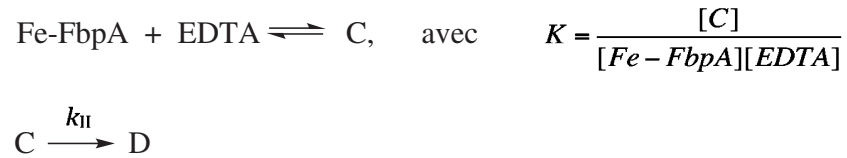


Figure 17 – Mécanisme II.

IX.A Étude du mécanisme I

53. Pour ce mécanisme I, écrire la vitesse d'apparition de C en fonction des constantes cinétiques k_I et k_{-I} et des concentrations des espèces.
54. Etablir la relation entre les concentrations à l'équilibre notées $[\text{Fe-FbpA}]_\infty$, $[\text{EDTA}]_\infty$ et $[\text{C}]_\infty$ et les constantes de vitesse.
55. On considère par la suite que la concentration en EDTA est en excès par rapport à celle de Fe-FbpA. En écrivant la conservation de la matière, donner l'expression de $[\text{Fe-FbpA}]$ en fonction de $[\text{C}]$, $[\text{C}]_\infty$, $[\text{EDTA}]_\infty$ et des constantes cinétiques.
56. En déduire que la concentration de C obéit à une équation différentielle du premier ordre de la forme :

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} + k_{obs}[\text{C}] = Q, \quad \text{où } Q \text{ est une constante.} \quad (11)$$

57. Donner l'expression de k_{obs} en fonction de la concentration en EDTA. Pensez-vous que le mécanisme I est compatible avec les données expérimentales ?

IX.B Étude du mécanisme II

58. Écrire l'expression de la vitesse d'apparition de D en fonction de $[\text{C}]$, puis en fonction de $[\text{Fe-FbpA}]$ et de $[\text{EDTA}]$.
59. En écrivant la conservation de la matière pour Fe-FbpA et en considérant que la concentration en EDTA est en excès par rapport à celle de Fe-FbpA, en déduire que la concentration de D obéit à une équation différentielle du premier ordre de la forme :

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} + k'_{obs}[\text{D}] = Q', \quad \text{où } Q' \text{ est une constante.} \quad (12)$$

60. Donner l'expression de k'_{obs} et de Q' en fonction de la concentration en $[\text{EDTA}]$, de la concentration initiale en Fe-FbpA et de la constante cinétique k_{II} . Conclure.
61. Quel graphe faudrait-il tracer pour obtenir les valeurs de k_{II} et K ? Expliquer.

*
* *

Erratum

Concours d'admission session 2014

– Filière BCPST –

**Écoles normales supérieures
et École nationale des ponts et chaussées**

Composition de chimie (4h)

Mercredi 7 mai 2014, 8h30–12h30

- Page 1 : Lire “ $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$ ” au lieu de “ $pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 38$ ” ;
- Page 8 : Dans la légende de la figure 10, lire “DMB” au lieu de “DBM”.

★ ★ ★