

Sujet BOND, James BOND

« Have you studied chemistry ? »

James BOND : « Only dabbled in it » !

Ian FLEMING's roman « Goldfinger » (1955)

Introduction

James BOND est un personnage mondialement célèbre : il s'agit d'un agent secret britannique aussi connu sous le matricule 007. Ce personnage de fiction a été créé par Ian FLEMING qui travailla pendant la seconde guerre mondiale pour le renseignement militaire britannique. Ian FLEMING a écrit son premier James BOND, Casino Royale, en 1952. Ce fut un tel succès que trois tirages ont été nécessaires pour satisfaire la demande. Onze romans de BOND ont suivi de 1953 à 1966.

Les aventures de James BOND furent adoptées au cinéma pour la première fois en 1962 (Dr. No) et le 25^e opus de la saga est sorti en 2021 et a connu un succès mondial (troisième plus gros succès de l'histoire des James BOND) en dépit de sa sortie pendant la pandémie du Covid. Outre leur qualité, les films de James BOND sont souvent associés aux gadgets fournis par Q et qui permettent au principal protagoniste de se sortir de nombreuses situations délicates. Ces gadgets qui, lors de la sortie des films, n'étaient qu'imaginaires ont au fil du temps pu être développés et parfois commercialisés. Le GPS a, par exemple, été présenté dans le film Goldfinger sorti en 1964 et il fut commercialisé pour la première fois en 1978. Par ailleurs, on peut apercevoir dans ce film un laser qui venait d'être inventé par Théodore MAIMAN en 1960 (le prix NOBEL fut, quant à lui, décerné à Charles TOWNES, Nikolaï BASSOV et Alexandre MIKHAÏLOVITCH PROKHOROV en 1964 pour le développement des concepts ayant amené au maser, puis au laser).

La chimie n'est pas en reste et de nombreux opus lui font la part belle. Ce problème propose d'explorer l'univers de James BOND par le prisme de la chimie.

Remarque

Une molécule ou un composé binaire sont constitués de deux éléments différents et ont pour formule A_aB_b . Un composé ternaire contient, quant à lui, trois éléments chimiques différents ($A_aB_bC_c$).

Les parties de ce sujet sont toutes indépendantes.

Mission 001 : Acides et chimie inorganique

Dans le film Octopussy (1981), l'ingénieur Q présente à James BOND le stylo fontaine qui contient une solution X très corrosive qui lui permettra de s'échapper du palais en Inde en dissolvant les barres en Titane de la fenêtre.

Dans le roman Goldfinger (1955), le scélérat dénommé Auric GOLDFINGER a utilisé la même solution pour dissoudre un métal noble comme l'or. Notons que son prénom, Auric, est l'ancien nom du cation Au^{3+} formé lors de la réaction d'oxydation de l'or.

La solution **X** est en réalité constitué d'un mélange de deux acides forts A et B dans les proportions 3 : 1 (en quantité de matière). L'acide **A** ($pK_A = -6$) ne contient pas d'oxygène tandis que l'acide **B** ($pK_A = -2$) en contient. Peu de métaux peuvent résister à ce mélange d'acides.

La force des acides peut se mesurer de plusieurs manières. Une approche qualitative, suggérée par PAULING, consiste à classer les acides contenant des atomes d'oxygène. Dans son modèle les acides sont notés sous la forme $(HO)_nXO_m$, et la force de l'atome dépend du paramètre m qui correspond au nombre d'atomes d'oxygène non liés à l'hydrogène. Le tableau ci-dessous présente le classement des acides en fonction de m :

$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
$pK_A \simeq 7 - 9$	$pK_A \simeq 2 - 3$	$pK_A \simeq -2$	$pK_A \simeq -7$
Très faible	Faible	Fort	Très fort

1. Classer les acides suivants H_2SeO_3 , H_4GeO_4 , H_5IO_6 , HIO_4 , H_3PO_4 et H_2SeO_4 .

Très faible	Faible	Fort	Très fort

L'acide métaarsénique $HAsO_3$ est très instable et il n'a jamais été observé tandis que l'acide H_3PO_3 ($pK_A = 3,1$) a, quant à lui, été isolé.

2. Dessiner les formules de LEWIS des acides $HAsO_3$ et H_3PO_3 et comparer leurs forces.

3. Déterminer les degrés d'oxydation de l'arsenic et du phosphore dans ces espèces.

La suite de cette partie va consister à déterminer la composition du mélange **X**. On mettra à profit la classification proposée par PAULING.

4. Lequel des acides **A** ou **B** est le plus fort dans l'eau (entourer la bonne réponse) ?

a) acide A	b) acide B	c) les deux acides ont la même force
------------	------------	--------------------------------------

L'action de **X** sur la barre en titane a conduit à la dissolution du titane (Ti) et permis la formation du composé binaire volatil **C** (fraction massique $w_{Ti} = 25,3\%$) où le titane est l'atome central et à la formation d'un gaz binaire **D** ($M = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, incolore) qui est insoluble dans l'eau.

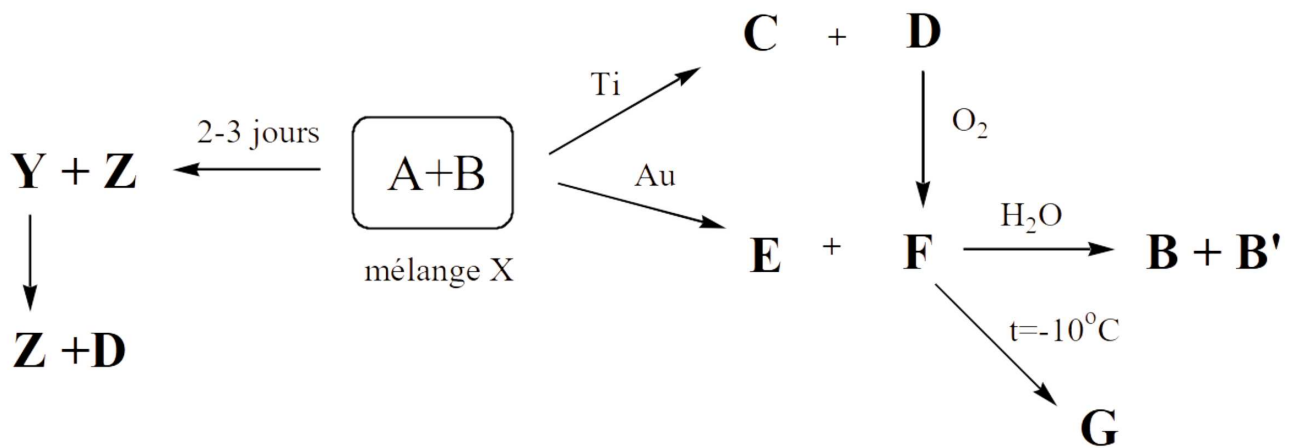
Remarque

Le pourcentage massique ou fraction massique w_i d'une espèce ou d'un élément i est défini comme le rapport de la masse m_i de l'espèce ou de l'élément sur la masse totale m_{tot} des espèces ou du composé.

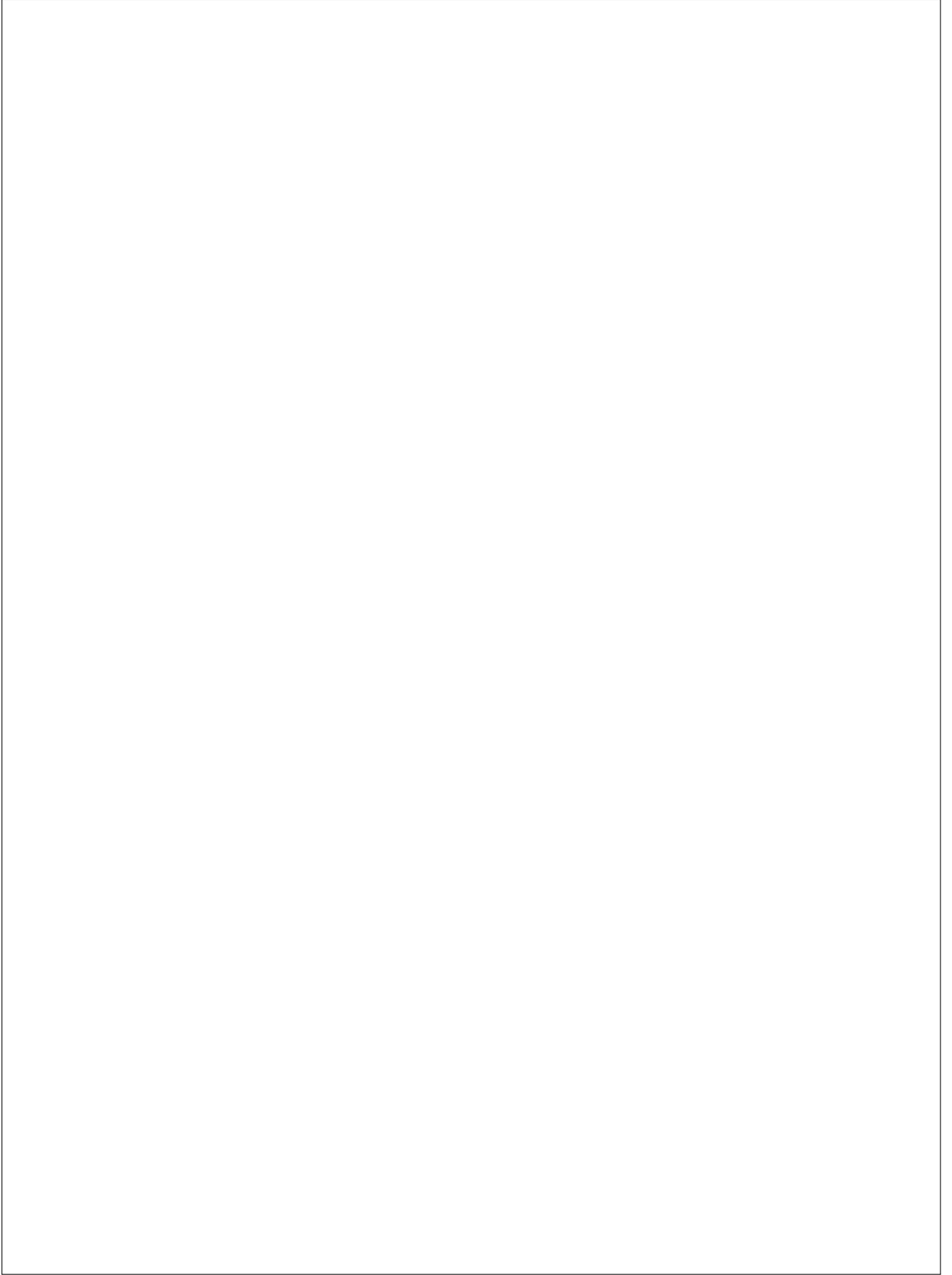
$$w_i(\text{en } \%) = \frac{m_i}{m_{tot}} \times 100$$

L'action de **X** sur l'or conduit à la formation d'un acide ternaire **E** contenant de l'or (fraction massique $w_{\text{Au}} = 58\%$) et à un gaz binaire **F** (brun, plus léger que le butane). Le gaz binaire **F** se dimérise (un dimère est un composé résultant de la combinaison de deux molécules semblables) à basse température et donne un liquide orange **G** qui est, entre autres, utilisé comme comburant dans la propulsion spatiale. Le gaz **D** s'oxyde à l'air en **F** et le barbotage de **F** dans l'eau conduit à la formation des acides **B** et **B'** ($pK_A = 2,9$).

L'ensemble des réactions détaillées ci-dessus sont résumées sur la figure ci-dessous. Notons que les molécules d'eau susceptibles de se former ou de réagir n'apparaissent pas toujours sur ce schéma.



5. Déterminer en explicitant votre raisonnement les formules des composés inconnus : **A-G** et **B'**.



6. Donner les équations ajustées des réactions de dissolution du titane et de l'or dans le mélange **X**.

7. Identifier le métal le plus réducteur.

8. Déterminer la configuration électronique du cation Auric Au^{3+} .

9. Représenter la structure de LEWIS de **F** et expliquer pourquoi ce composé peut se dimériser.

Le principal écueil de ce film réside dans le fait que la solution **X** a un temps de demi-vie inférieur à la journée car l'acide **B** oxyde l'acide **A** ce qui conduit à la formation de deux gaz **Y** et **Z**. Le gaz simple **Z** est jaune-vert, il a une odeur suffocante et très désagréable et il est extrêmement toxique. Le gaz **Y** se décompose pour ensuite pour donner **Z** et le gaz **D**. Si cette dernière transformation est totale la pression finale est 1,5 fois plus grande que la pression initiale.

10. Déterminer les formules des gaz **Y** et **Z** et écrire les équations des réactions chimiques correspondantes.

Mission 002 : Gaz et chimie – Physique

Dans le film *You Only Live Twice* (1967) James BOND a reconnu pendant sa mission sur une île au Japon un gaz toxique **H** à son odeur spécifique (l'odeur du foin). Il s'échappe en plongeant dans l'eau où le gaz n'a aucun effet car il s'hydrolyse très rapidement.

Le gaz **H** peut se former par réaction entre les gaz **I** (incolore, inodore et insipide, plus léger que l'air) et le **Z** (cf partie précédente). Dans l'équation entre les gaz **I** et **Z** le rapport des coefficients stœchiométriques est de 1 :1. L'augmentation de la pression augmente le rendement de formation de **H**. Quand le gaz **H** s'hydrolyse deux gaz **J** et **A'** sont obtenus. La solubilisation du gaz **A'** dans l'eau conduit à la formation de l'acide **A**. L'oxydation de **I** par l'air donne le gaz **J**.

0,100 mole de **I** et 0,200 mole de **Z** sont placés dans une enceinte de volume V égal à 10,00 L, initialement vide, en contact avec un thermostat fixant la température à 700 K. À l'équilibre on obtient 8,91 g de gaz **H**. La constante d'équilibre à cette température vaut $K^\circ = 14,00$ et le volume total de l'enceinte est égal à 10,00 L.

Remarque

L'activité d'une espèce gazeuse s'écrit :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

où P_i est la pression partielle du gaz i et P° la pression standard égale à 1,0 bar ou $1,0 \cdot 10^5$ Pa.

11. La réaction de formation du gaz **H** est-elle, dans le système étudié, spontanée ?

12. Quelle est la variation de pression entre l'état initial et l'état final supposé être un état d'équilibre (entourer la bonne réponse et détailler vos calculs) ?

a) 24,56 kPa	b) 31,18 kPa	c) 40,34 kPa	d) 49,87 kPa	e) 52,32 KPa	f) 55,25 kPa
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

13. Déterminer les formules des nouveaux composés inconnus **H-I-J**.

14. Écrire les équations ajustées des réactions entre les différentes espèces.

Mission 003 : Gaz et chimie – Physique

Dans le film *For Your Eyes Only* (1981), James BOND explore un navire britannique englouti dans la mer Ionienne (territoire d'Albanie et de Grèce) à la profondeur de 200 mètres. Le mélange classique d'air ne peut plus être utilisé dans les bouteilles de plongée car à pression élevée le diazote a un effet anesthésique. L'emploi du dioxygène pur a également été envisagé mais au-delà de quelques mètres de profondeur il présente les mêmes effets négatifs.



La solution retenue consiste à utiliser le mélange contenant deux composés (\mathbf{K} et O_2) celui utilisé par James BOND ou le mélange constitué de trois espèces ($\mathbf{K} + \text{O}_2 + \text{N}_2$). L'efficacité de ce mélange est assurée si la pression partielle en dioxygène dans le mélange n'excède pas 1,20 bar.

La pression de l'eau dépend de la profondeur h (en m), de la densité de l'eau ($d = 1,03$), de la pesanteur et de la pression de l'air. La pression partielle en dioxygène O_2 ne doit pas être supérieure à 1,40 bar dans le sang et on retiendra comme valeur limite la pression de 1,20 bar.

On suppose que l'air est composé de 80% de N_2 et de 20% de O_2 . Il s'agit d'une approximation car l'air contient aussi quatre ou cinq autres gaz incluant les gaz \mathbf{D} et \mathbf{J} qui ont été étudiés précédemment.

15. Démontrer que la pression augmente de 1 bar lorsque l'on descend à dix mètres de profondeur par rapport au niveau de l'eau. Ce résultat pourra être admis par la suite même s'il n'a pas été démontré.

16. Calculer la masse molaire moyenne de l'air supposant qu'il n'est constitué que de diazote et de dioxygène.

17. Citer au moins deux autres gaz, autre que **D** et **J**, que l'air contient.

À la profondeur de 50 mètres le ballon contient le mélange contenant deux composés (**K**+**O**₂). La flottabilité de ce mélange dans l'air est 1,50 plus grande que celle du méthane.

Le rapport des flottabilités (f) de deux gaz (1 et 2) dans le troisième gaz (3) dépend directement de leur masse volumique :

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\rho_3 - \rho_1}{\rho_3 - \rho_2}$$

Une inexactitude dans ce film est qu'à la profondeur où il se trouve James BOND échange avec sa collègue avec sa voix de baryton habituelle alors que dans ces conditions elle devait être différente.

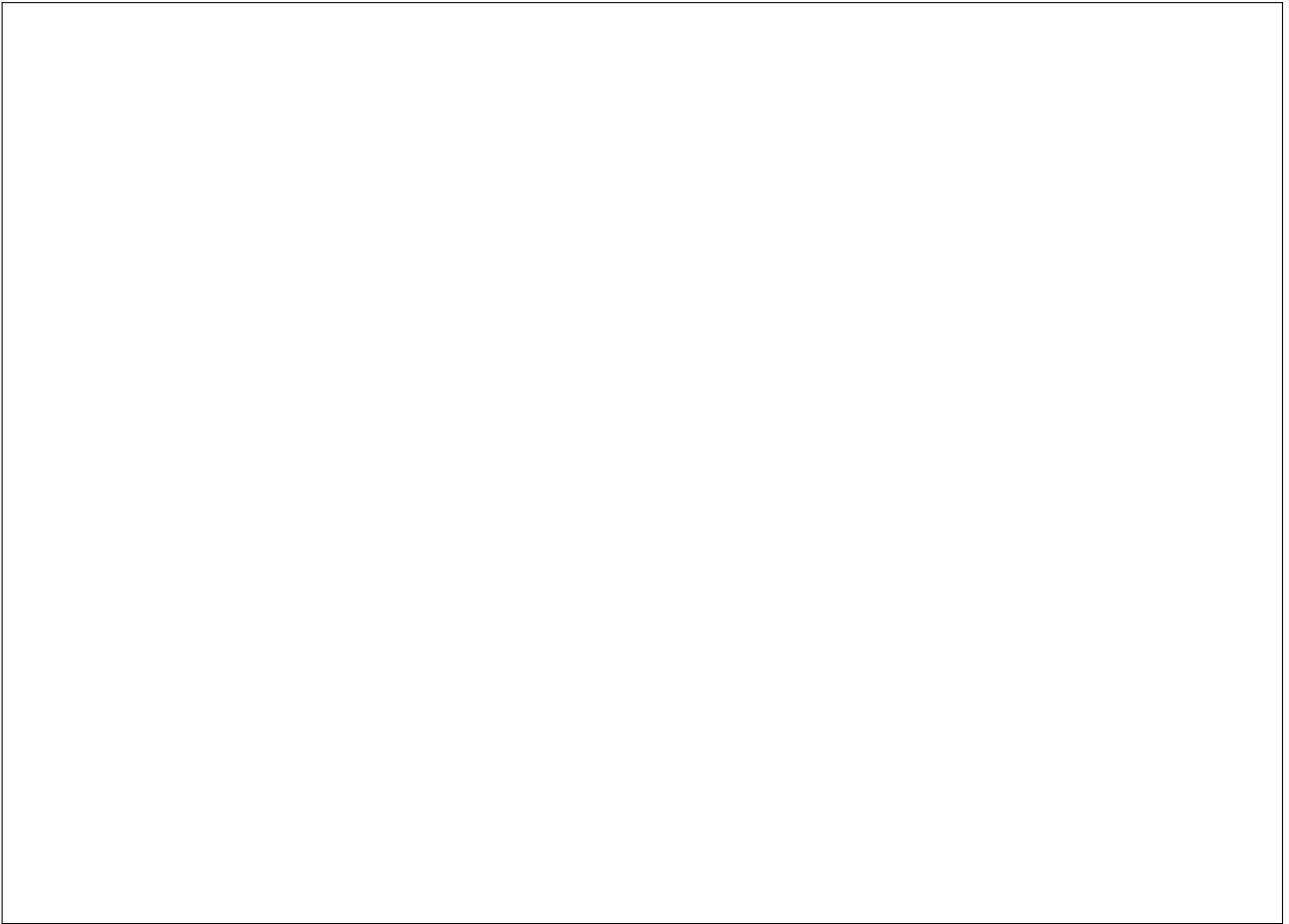
18. Calculer la masse molaire du mélange (**K**+**O**₂) et identifier le gaz **K**.

James BOND a vu plusieurs ballons contenant le mélange (**K**+**O**₂) dans des proportions différentes. Les étiquettes indiquant les proportions n'apparaissent pas seule la masse totale des ballons est précisée (les masses sont exprimées en kg) :

9,490 ; 9,512 ; 9,564 ; 9,605 ; 9,650 ; 9,704 et 9,806

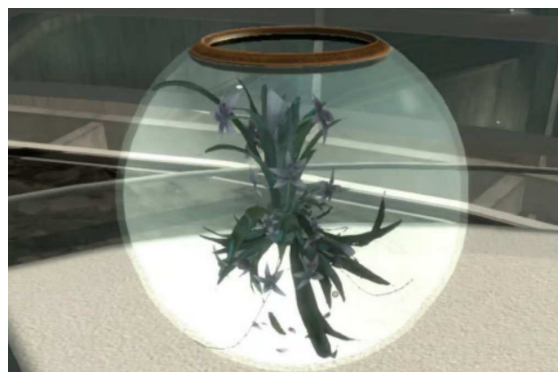
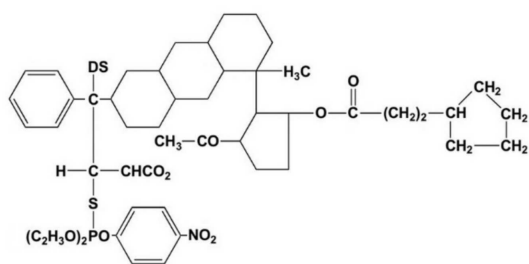
Le volume des ballons est égal à 18,0 L et la masse du ballon vide est égale à 9,400 kg. La pression initiale du mélange de gaz est de 30,00 bar sous une température égale à 298 K.

19. Déterminer le ballon que James BOND devra utiliser à la profondeur de 200 mètres ?

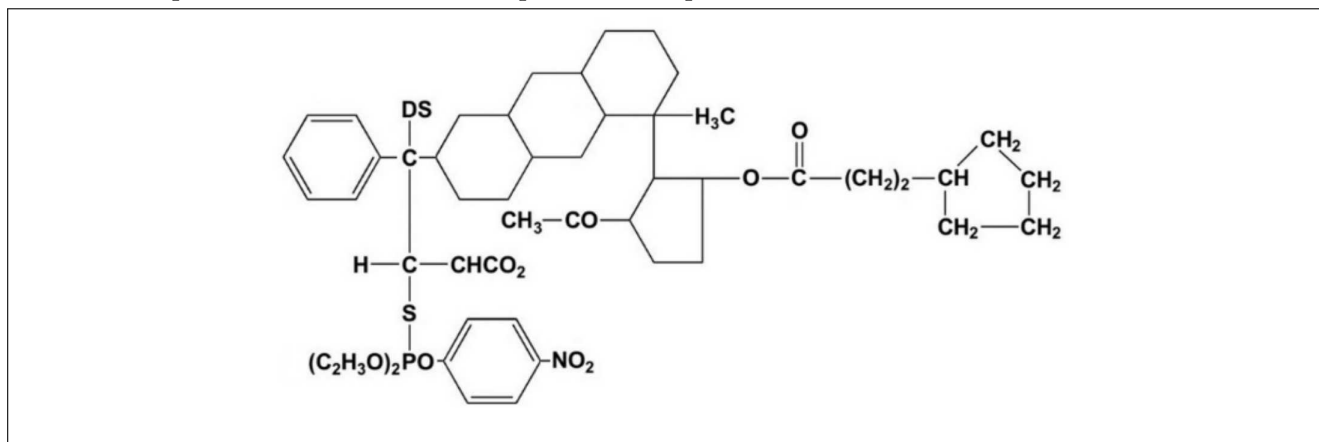


Mission 004 : Produits naturels et chimie organique

Dans le film Moonraker (1979), James BOND dans une mission à Venise s'introduit dans un laboratoire caché où il découvre un échantillon d'un composé qui résulte être particulièrement toxique pour les êtres humains mais pas pour les animaux. Ce composé est produit par une plante fictive nommée *Orchidae anenarum* qui se trouve seulement dans la forêt brésilienne à côté du Rio de Janeiro ce qui permis à James BOND de localiser le laboratoire et la station spatiale cachée du scélérat Hugo DRAX qui extrait cette toxine des plantes. Dans le film la formule moléculaire de cette toxine s'affiche sur un écran et il s'agit de la dernière erreur chimique que nous étudierons :

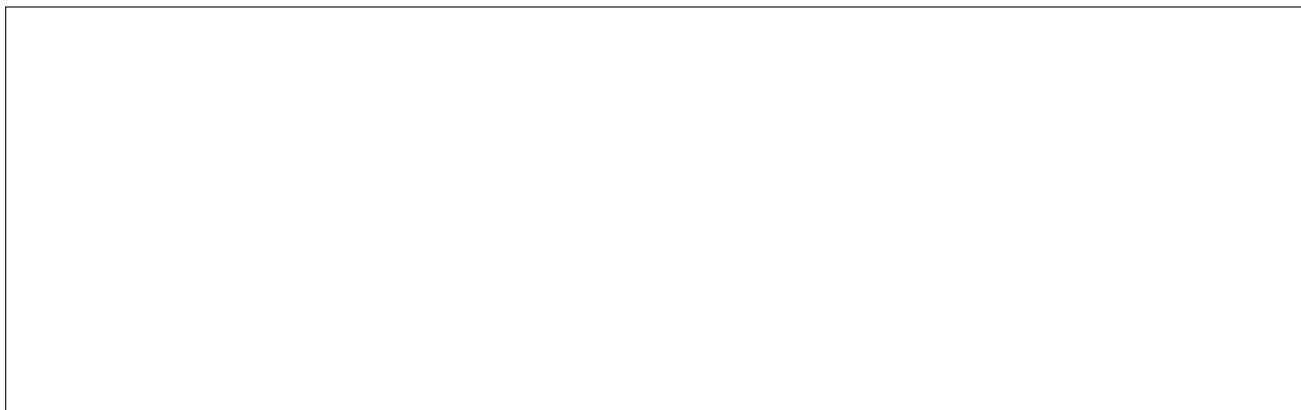


20. Entourer les parties incorrectes sur la représentation présentée ci-dessus.



21. Combien de centres stéréogènes contient cette molécule ?

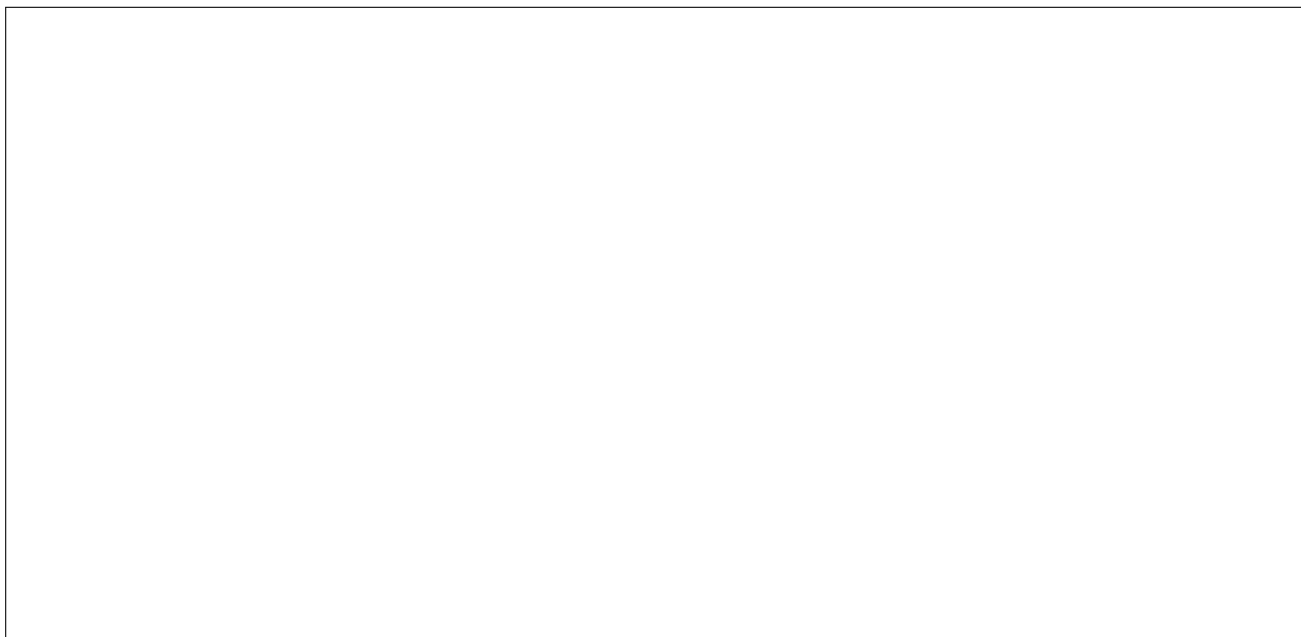
22. Représenter la formule du dérivé de l'acide formé par hydrolyse basique de cette toxine.



Dans le roman Dr. No (1958) l'auteur mentionne que James BOND a été empoisonné par un produit naturel. La version cinématographique ne s'étend guère sur la nature du poison mais, dans le roman, le poison dont est victime James BOND est décrit comme de la tétradotoxine. C'est une vraie neurotoxine qui s'accumule dans le corps du poisson Fugu (poisson globe, mentionné aussi dans le film You Only Live Twice (1967)) ou dans le triton *Taricha granulosa*.

La combustion de 1276 mg de tétradotoxine donne aux conditions normales (pour les gaz $P = P^\circ$ et $\theta = 0^\circ\text{C}$) : 0,612 ml d'eau liquide, 134,4 ml de diazote N_2 et 985,6 ml de dioxyde de carbone CO_2 .

23. Retrouver la formule moléculaire de tétradotoxine si sa masse molaire est inférieure à $500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



24. Cette molécule possède quatre cycles. Combien d'autres(s) insaturation(s) contient-elle ? Préciser leur nature potentielle.

Données

- Accélération de pesanteur : $g = 9,80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
- Conversion degré KELVIN (T) – degré CELSIUS (θ) :

$$T = \theta + 273,15$$