X-ESPCI PC 2010 – proposition de corrigé

Premier problème : les molécules fluorescentes pour l'étude des phénomènes biologiques

Rédigé par Simon Hadrot et Jean-Yves Magna – Lycées Blaise Pascal (Clermont-Ferrand et Orsay)
Relu par Françoise Brénon – Lycée Hoche (Versailles)

I. Synthèses de molécules fluorescentes

I.1. Un dérivé de la fluorescéine

I.1.1. En se limitant à l'aspect structurel et en négligeant les effets de milieu (solvant…), la plus forte acidité du phénol peut être interprétée par la théorie de la mésomérie : en effet, la charge négative de l'ion phénolate peut être délocalisée sur le cycle benzénique (Figure 1), ce qui n'est pas le cas dans son analogue saturé, l'ion cyclohexanolate.

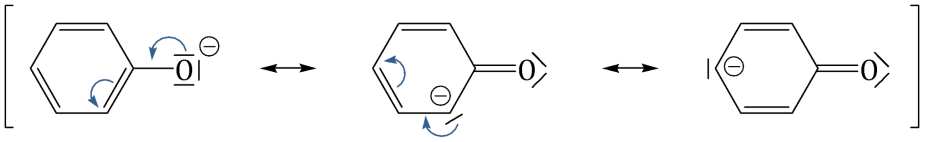


Figure 1

Cette différence explique le fait que l'écart énergétique entre l'acide et sa base conjuguée est plus faible dans le cas du couple phénol/phénolate que dans celui du couple cyclohexanol/cyclohexanolate. Du point de vue macroscopique, il en résulte que l'enthalpie libre de la réaction de déprotonation est plus faible dans le premier cas (Figure 2).

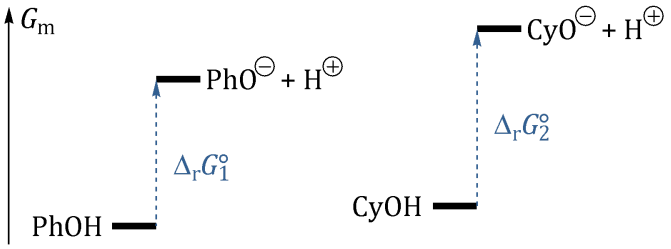


Figure 2

La relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln ln K^\circ$ permet de conclure sur la plus grande acidité du phénol : on a en effet $K_1^\circ > K_2^\circ$.

I.1.2.

a. Dans le modèle de Lewis, le caractère électrophile du dichlorocarbène peut être interprété par la présence d'une lacune électronique sur l'atome de carbone.

Remarque : la « structure de Lewis » fournie n'en est pas rigoureusement une, puisqu'elle omet les doublets non-liants sur les atomes de chlore. On peut cependant espérer d'un candidat à l'X ou à l'ESPCI qu'il connaît la position du chlore dans la classification périodique…

b. La réaction mise en jeu est la substitution électrophile aromatique du résorcinol par le dichlorocarbène. On remarque que la régiosélectivité est bien en accord avec les règles de HOLEMANN, le groupe hydroxyle orientant une S_EAr en *ortho-para*.

c. La formation du groupe formyle du composé 2 peut être envisagée par substitution nucléophile d'un chlorure par l'ion hydroxyde (S_N1 *via* un carbocation très stabilisé ; dans des conditions très basiques, une S_N2 est également plausible), suivie de la β-élimination du second chlorure *via* un ion alcoolate (Figure 3).

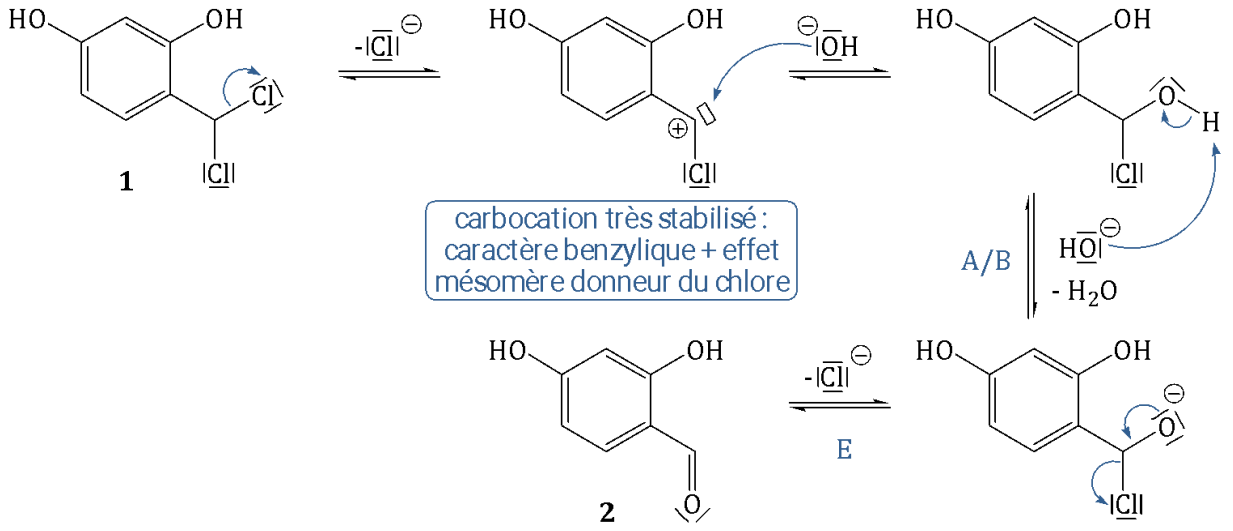
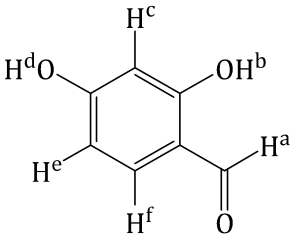


Figure 3

☝ ***Remarque :*** dans l'énoncé, il serait judicieux d'expliciter l'hydrogène du groupe dichlorométhyle du composé 1 car il est représenté dans le composé 2.

I.1.3. L'analyse du spectre RMN $1H$ du composé 2 est présentée dans le tableau ci-dessous :

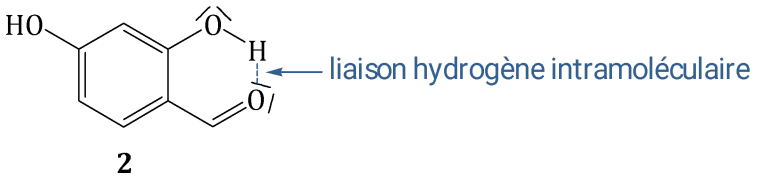


δ /*ppm*	**multiplicité**	**intégration**	**attribution**	**justification**
11,42	s large	1	H^b	pas de voisin proche : non couplé (ou couplage non visible) ; signal élargi en raison du caractère labile
9,66	s	1	H^a	pas de voisin proche : non couplé (ou couplage non visible)
9,57	s large	1	H^d	pas de voisin proche : non couplé (ou couplage non visible) ; signal élargi en raison du caractère labile
7,35	d $J = 8,5\ Hz$	1	H^f	un voisin en *ortho* ($J = 8,5\ Hz$ avec H^e) mais aucun en *méta* et couplage *para* avec H^c non visible

6,49	dd $J = 2,1 ; 8,5\ H$	1	H^e	un voisin en *ortho* ($J = 8,5\ Hz$ avec H^f) et un autre en *méta* ($J = 2,1\ Hz$ avec H^c)
6,41	d $J = 2,1\ Hz$	1	H^c	pas de voisin en *ortho* : uniquement couplage *méta* ($J = 2,1\ Hz$ avec H^e) et couplage *para* avec H^c non visible

Dans chaque cas, la constante de couplage est bien la même pour les deux signaux relatifs aux protons couplés.

Le plus fort déblindage du proton phénolique en *ortho* du groupe formyle peut être expliqué par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire (Figure 4). Celle-ci a pour effet de diminuer la densité électronique autour de ce proton au profit de l'atome d'oxygène aldéhydique : ainsi, le champ induit par la circulation ordonnée des électrons (elle-même produite par le champ magnétique extérieur) est réduit au voisinage de ce proton.



2

Figure 4

I.1.4.

a. Le composé 3 est issu de la condensation de Knoevenagel entre l'aldéhyde 2 (noté $ArCHO$) et l'anion du malonate de diéthyle (Figure 5). La déprotonation initiale du malonate de diéthyle (composé à méthylène activé) est réalisée par la triéthylamine, base encombrée donc peu nucléophile. Celle-ci est régénérée en fin de mécanisme sous l'action de l'ion hydroxyde libéré lors de la crotonisation.

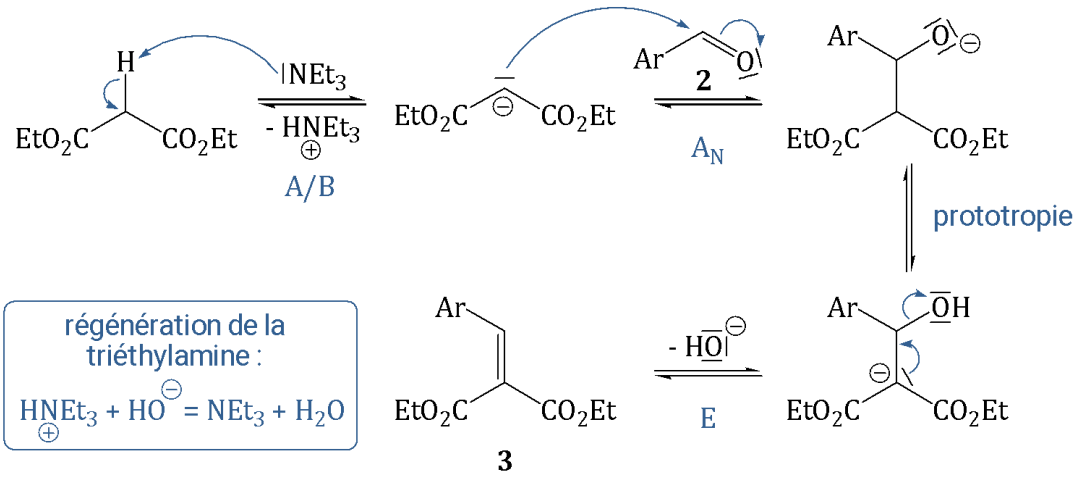


Figure 5

b. La force motrice de la formation de la double-liaison $C = C$ est liée à son caractère conjugué dans le composé 3, à la fois au cycle benzénique et aux liaisons $C = O$ des fonctions ester. Ce point de vue thermodynamique peut être complété par des considérations cinétiques : la $E1_{CB}$ est favorisée en raison de la stabilisation du carbanion intermédiaire par les fonctions ester, ce qui conduit à penser, par application du postulat de HAMMOND, que l'état de transition tardif de la déprotonation (étape que l'on peut raisonnablement supposer cinétiquement déterminante) sera également stabilisé.

c. L'hydrolyse acide du diester 3 conduit au diacide carboxylique correspondant, selon le mécanisme classique de FISCHER, donné ci-dessous sur l'exemple de l'acétate d'éthyle (Figure 6).

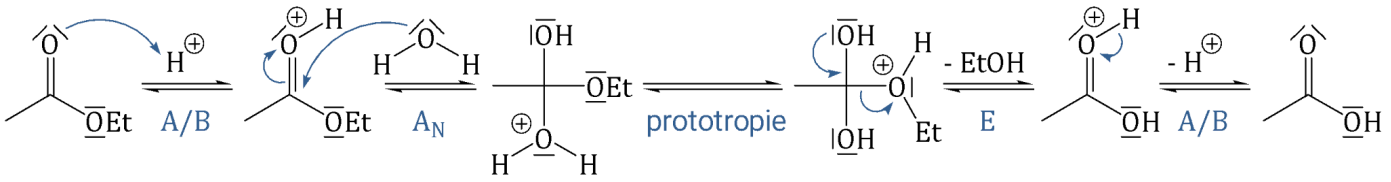
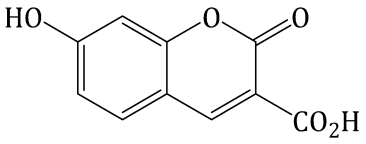


Figure 6

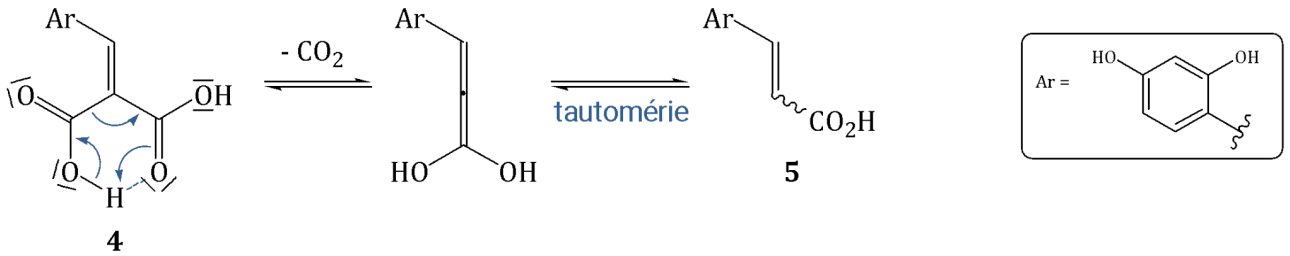
d. Le composé 4' est la δ-lactone issue de la transestérification intermoléculaire de 3 qui met en jeu le groupe hydroxyle en *ortho* de la chaine latérale (Figure 7). Seule la fonction ester située en *cis* du cycle benzénique par rapport à la double-liaison $C = C$ peut former le cycle à six chaînons ainsi obtenu ; l'autre fonction ester est probablement hydrolysée comme cela est normalement attendu.



4'

Figure 7

e. Le monoacide 5 résulte de la décarboxylation du diacide 4, selon un mécanisme concerté qui implique un état de transition cyclique à six centres, suivi de la tautomérie en milieu acide de l'énediol intermédiaire (Figure 8).

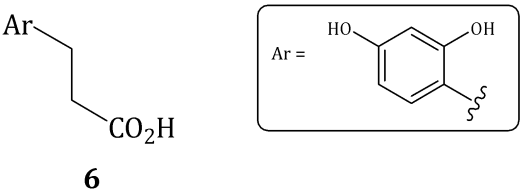


4 **5**

Figure 8

I.1.5.

a. Les conditions douces employées ne permettent que l'hydrogénation catalytique de la double-liaison $C = C$ extracyclique, d'où la structure du composé 6 (Figure 9).

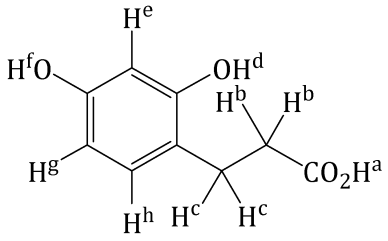


6

Figure 9

Remarque : cette étape rend inutile tout contrôle de la configuration de la double-liaison $C = C$ du composé 5.

b. L'analyse du spectre RMN $1H$ du composé 6 est présentée dans le tableau ci-dessous :



δ /ppm	multiplicité	intégration	attribution	justification
11,98	s large	1	H^a	pas de voisin proche : non couplé (ou couplage non visible) ; signal élargi en raison du caractère labile
9,14	s large	1	H^d ou H^f	pas de voisin proche : non couplé (ou couplage non visible)
8,96	s large	1	H^d ou H^f	pas de voisin proche : non couplé (ou couplage non visible)
6,78	d $J = 8,4\ Hz$	1	H^h	un voisin en *ortho* ($J = 8,4\ Hz$ avec H^g) mais aucun en *méta* et couplage *para* avec H^e non visible
6,24	d $J = 2,4\ Hz$	1	H^e	pas de voisin en *ortho* : uniquement couplage *méta* ($J = 2,4\ Hz$ avec H^g) et couplage *para* avec H^e non visible
6,09	d $J = 2,4 ; 8,4\ H$	1	H^g	un voisin en *ortho* ($J = 8,4\ Hz$ avec H^h) et un autre en *méta* ($J = 2,4\ Hz$ avec H^e)
2,60	t $J = 7,8\ Hz$	2	H^b	deux voisins H^c équivalents, pas d'autre couplage visible, d'où le triplet observé
2,37	t $J = 7,8\ Hz$	2	H^c	deux voisins H^b équivalents, pas d'autre couplage visible, d'où le triplet observé

Dans chaque cas, la constante de couplage est bien la même pour les deux signaux relatifs aux protons couplés. On constate par ailleurs que les deux protons phénoliques présentent des déplacements chimiques similaires, ce qui confirme l'analyse faite à la question 1. 1. 3 : en effet, la liaison hydrogène intramoléculaire qui différenciait ces deux protons dans le composé 2 n'existe plus dans le composé 6. L'attribution des signaux individuels ne peut plus être effectuée de façon certaine sur la seule base du spectre RMN du proton.

I.1.6.

a. En milieu acide, l'ouverture de l'anhydride phtalique conduit à un ion acylium (Figure 10), dont la stabilité est augmentée grâce à la participation du cycle benzénique à la délocalisation de la charge positive.

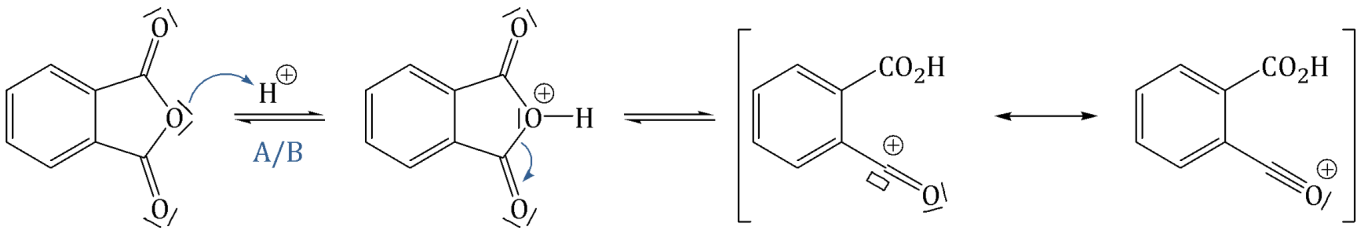
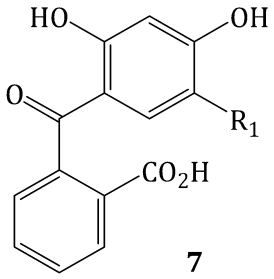


Figure 10

b. Le composé 7 est issu de la S_EAr du composé 6 par l'ion acylium : il s'agit d'une acylation de Friedel-Crafts. La structure du régioisomère obtenu (Figure 11) doit être en accord avec celle du composé 8.



7

Figure 11

c. Les deux groupes hydroxyles du composé 6 activent les mêmes positions du cycle *vis-à-vis* de la S_EAr : en *ortho* des deux groupes ou en *para* de l'un d'eux. Le groupe alkyle R_1 étant moins activant, il reste à discuter de la compétition entre les deux sites précités, qui est probablement régie par leur différence d'encombrement.

d. Dans le milieu très acide, l'activation électrophile de la fonction cétone permet une nouvelle S_EAr avec une seconde molécule de 6. Le cycle lactonique est ensuite obtenu par la réaction d'estérification entre le groupe hydroxyle nouvellement créé et le groupe carboxyle issu de l'anhydride phtalique (Figure 12).

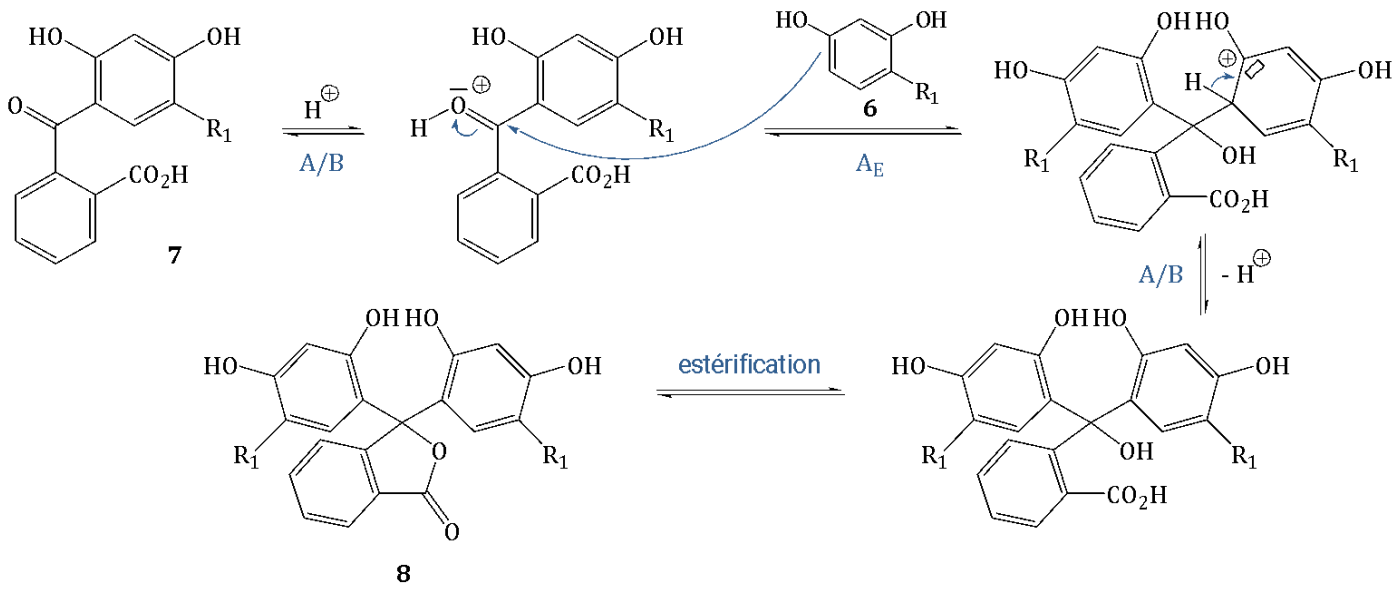


Figure 12

e. Le passage au composé 9 s'effectue par protonation de la fonction ester suivie d'une élimination assistée par l'effet mésomère donneur de l'un des groupes hydroxyles issu de 6 situé en *para* du carbone central (Figure 13).

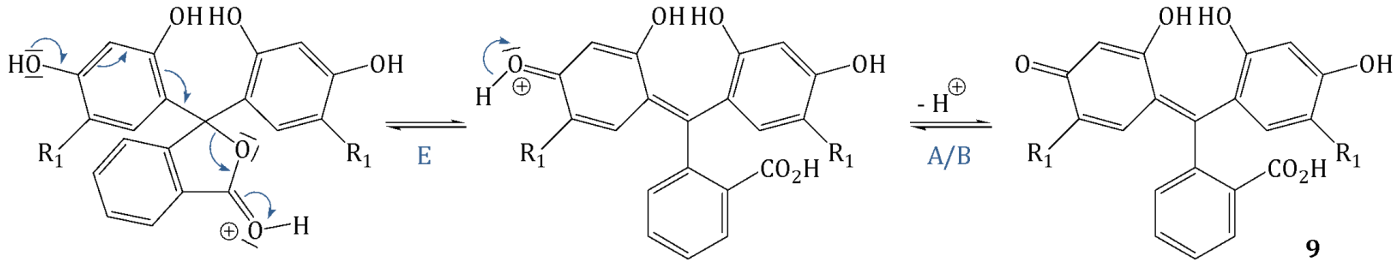


Figure 13

f. Le composé 10 est issu de l'addition 1,4 d'un groupe hydroxyle sur l'α-énone 9 préalablement protonée, suivie d'une déshydratation après un échange de proton (Figure 14).

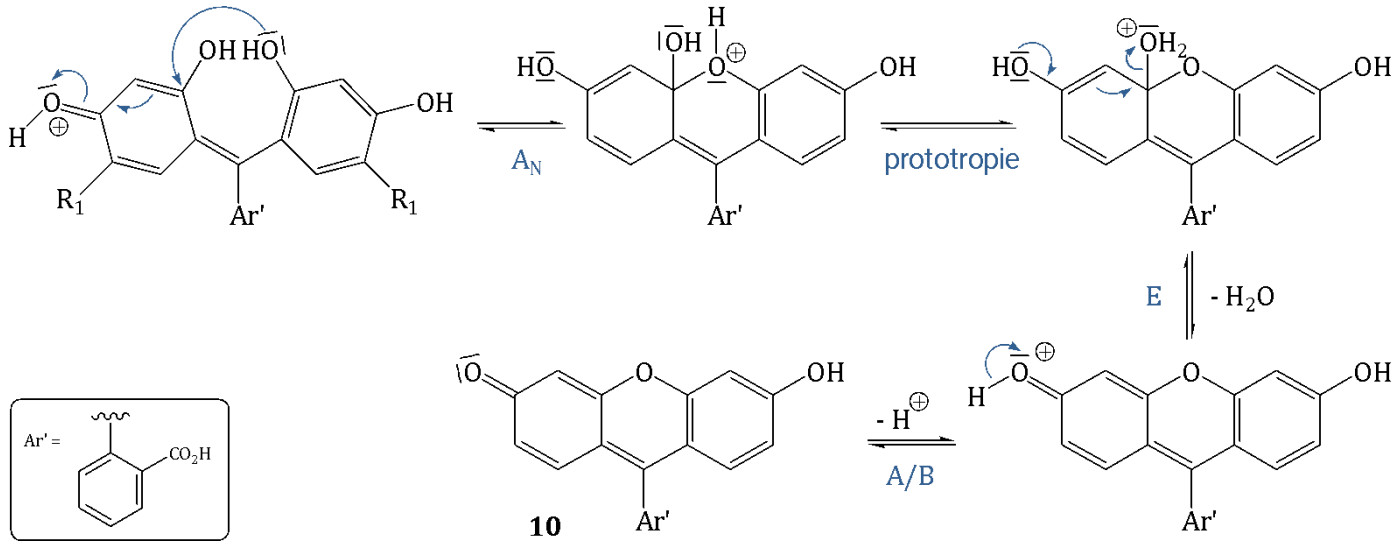


Figure 14

I.2. Cyanines

a. L'analogie avec le caractère acide d'un proton en α d'un groupe carbonyle est claire. La déprotonation en α de l'iminium conduit à une énamine, composé neutre suffisamment stable (Figure 15).

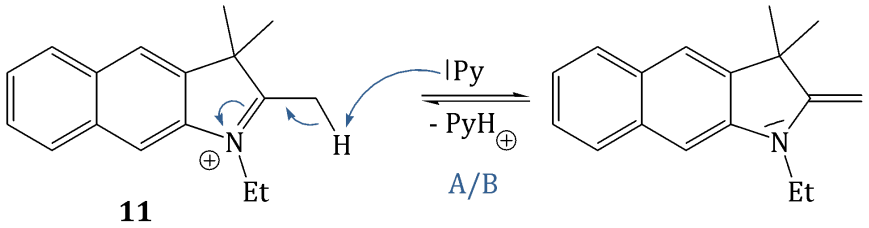


Figure 15

b. Le composé 12 est issu de la double addition nucléophile de l'énamine (composé nucléophile sur le carbone en β de l'atome d'azote en raison de l'effet mésomère donneur de ce dernier) sur le dialdéhyde, suivi de l'élimination de deux molécules d'eau selon un mécanisme $E2$ ou $E1_{CB}$. La régénération de l'une des fonctions énamines dans le milieu basique permet l'obtention du composé 12 totalement conjugué (Figure 16). L'ordre des différentes étapes n'est pas certain, tout comme les intermédiaires réactionnels, le caractère acide des différents protons (tous en α de groupes attracteurs : iminium ou aldéhyde) rendant possible les réactions d'élimination sur plusieurs intermédiaires et ces dernières pouvant conduire à plusieurs régioisomères selon le proton arraché.

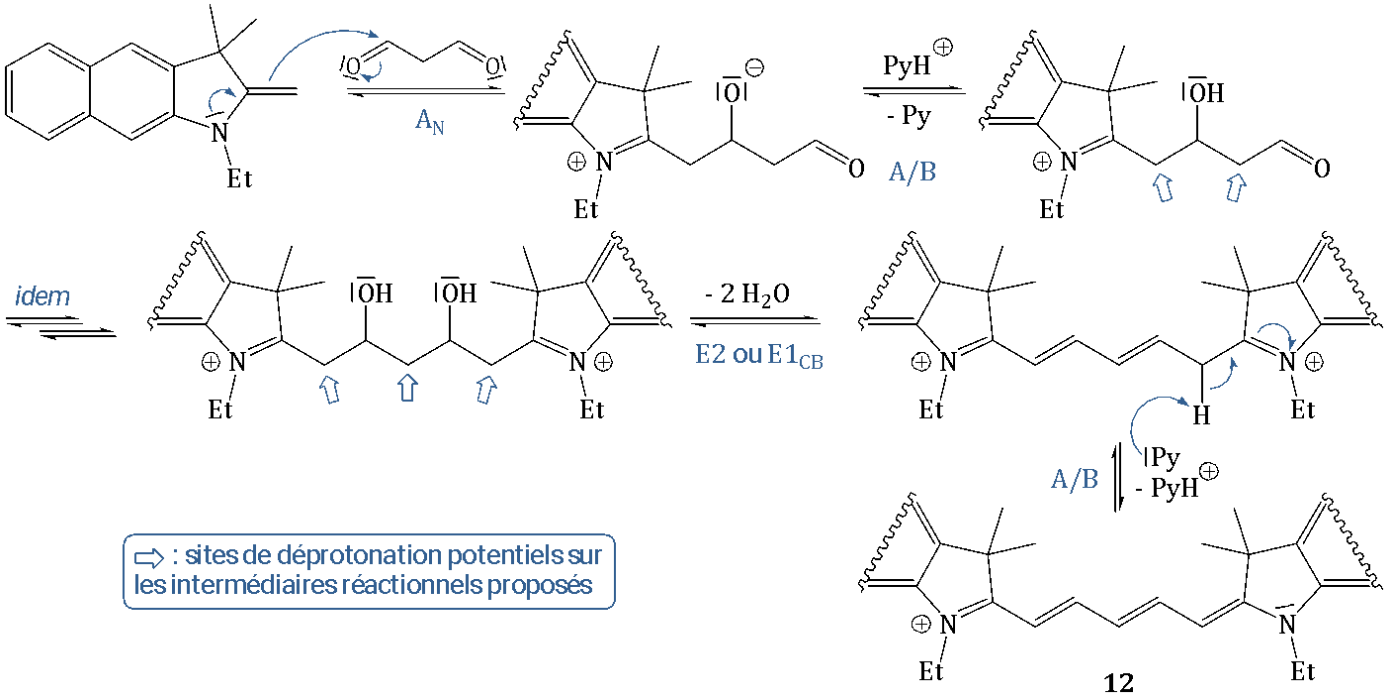


Figure 16

c. Le modèle de la mésomérie permet de mettre en évidence la symétrie des rôles des deux atomes d'azote (Figure 17). Pas de jaloux !

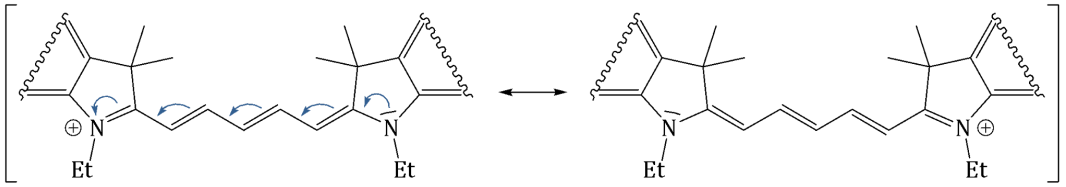


Figure 17

II. Étude des propriétés optiques des cyanines

II.1. Propriétés d'absorption

II.1.1. Dans le cas des trois polyènes conjugués proposés (enfin, seulement deux, l'éthène étant mis à part…), il suffit de remplir les OM π par ordre d'énergie croissant en respectant le principe de Pauli, sachant que chaque atome de carbone apporte un électron au système π. On obtient alors pour l'éthène $\Delta E = E_2 - E_1 = -2\beta$; pour le buta-1,3-diène $\Delta E = E_3 - E_2 = -1,236\beta$; pour l'hexa-1,3,5-triène $\Delta E = E_4 - E_3 = -0,890\beta$. β étant négatif, il apparaît pour le début de la série que ΔE diminue lorsque le nombre n d'atomes de carbone augmente. La relation de conservation de l'énergie $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ permet de conjecturer que l'augmentation de la conjugaison resserre les niveaux d'énergie entre les OF et donc augmente λ_{abs} (c'est le fameux effet bathochrome).

Remarque : on se demande encore quel résultat (différent de celui obtenu pour l'isomère (E)) peut donner le calcul des OM π du (Z)- hexa-1,3,5-triène par la méthode de Hückel simple…

II.1.2. Le cas des cyanines illustre bien l'effet précédent, puisque λ_{abs} augmente lorsque n augmente.

II.2. Caractéristiques requises pour une application en biologie

II.2.1. La fenêtre $[600; 800]\ nm$ semble convenir (pas d'absorption naturelle et domaine visible). Une molécule de brillance élevée donnera un bon contraste des images.

II.2.2. Le gagnant est : $Cy5$!! Brillance élevée et fenêtre spectrale optimale !

III. Application : les protéines fluorescentes

III.1. Greffage

III.1.1. L'ordre de priorité selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog est $N > CO_2H > CH_2Ar > H$. Le stéréodescripteur est donc S.

III.1.2. En accord avec la règle de l'octet, deux formes mésomères sont possibles (Figure 18). La linéarité ne concerne que l'environnement de l'atome d'azote central…

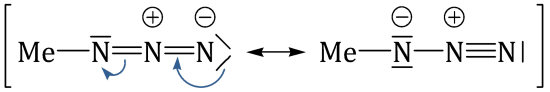


Figure 18

III.1.3. Les formes mésomères ci-dessus mettent en évidence le caractère électrophile des deux atomes d'azote latéraux (Figure 19).

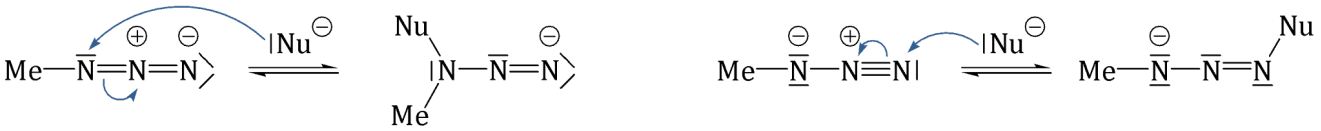


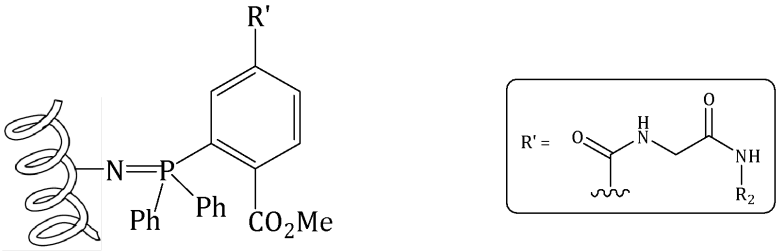
Figure 19

III.1.4.

a. $R - N_3 + PPh_3 = R - N = PPh_3 + N_2$ (à la limite il suffit de savoir lire !).

b. Quand le gaz est là…

c. La structure de 15 est obtenue par analogie avec ce qui précède : le composé 14 n'est qu'une triphénylphosphine substituée et l'hélice qui représente le reste de la protéine constitue groupe R de la réaction précédente (Figure 20).



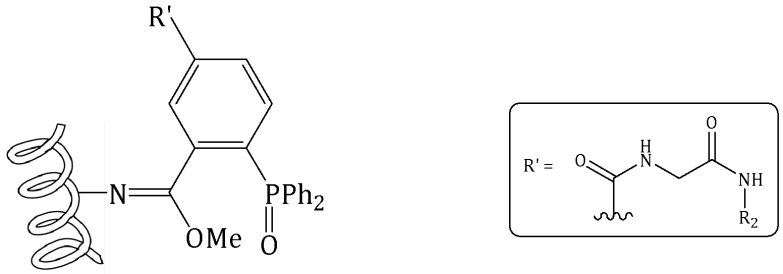
15

Figure 20

III.1.5.

a. $R - N = PPh_3 + Me_2C = O = Me_2C = N - R + O = PPh_3$.

b. Le composé 16 (Figure 21) est obtenu par une réaction intramoléculaire analogue à la précédente.



16

Figure 21

c. L'hydrolyse de l'ester imidique 16 (selon un mécanisme d'addition-élimination après protonation de l'azote, par analogie avec le mécanisme de FISCHER) donne du méthanol et un acide imidique dont la tautomérie conduit à la fonction amide de 17.

Remarque : la façon dont est posée la question aura peut-être mis en difficulté certains candidats soucieux de trouver une *seule* réaction là où il n'y a manifestement pas moyen de tout résumer en un seul mot, du moins avec les réactions du programme…

III.2. La GFP : une protéine intrinsèquement fluorescente

III.2.1. Il est raisonnable d'envisager une activation électrophile de la fonction amide de la sérine suivie de l'addition nucléophile de l'azote de la glycine qui permet de former le cycle imidazole. La déshydratation de l'intermédiaire obtenu conduit au composé 18 (Figure 22).

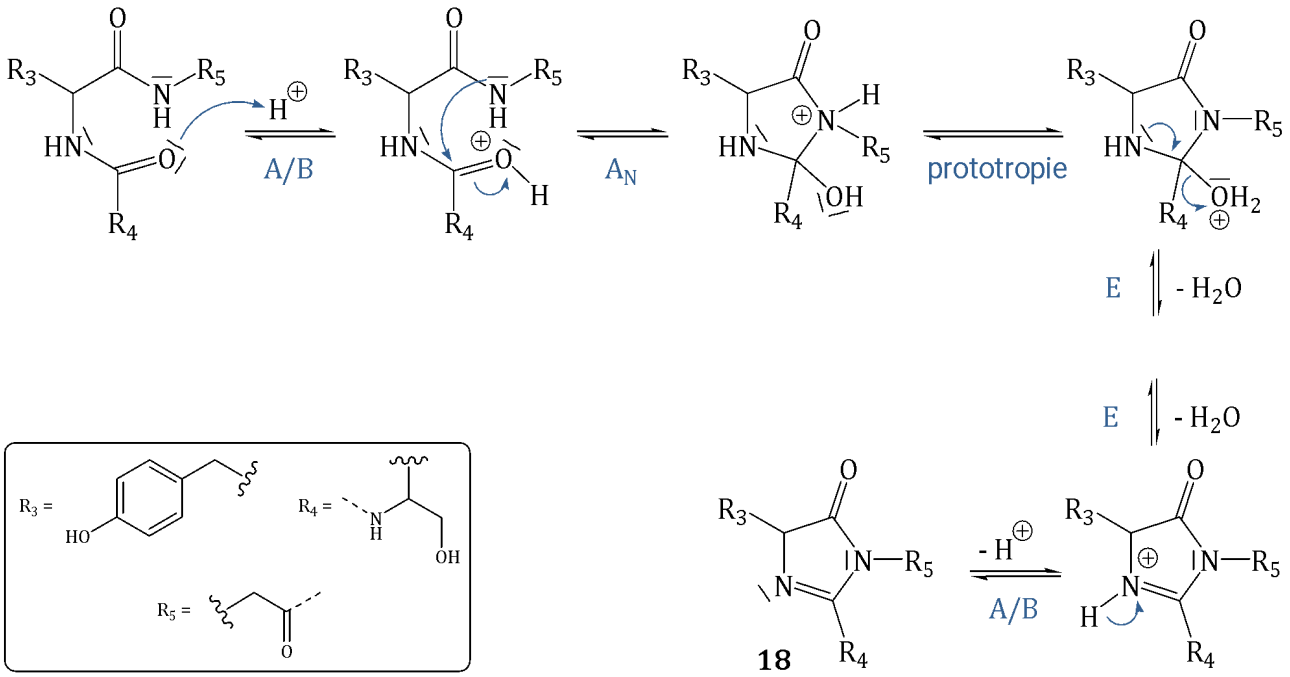
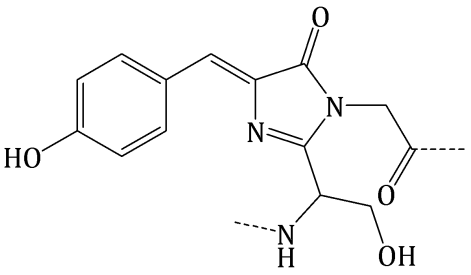


Figure 22

III.2.2. Le composé 19 présente une double-liaison $C = C$ entre le cycle aromatique et la fonction imine du cycle imidazole (Figure 23).



19

Figure 23

III.2.3. Cette molécule présente une conjugaison importante, impliquant 16 électrons (6 liaisons doubles dont une $C = O$ et une $C = N$ et 2 doublets non-liants : l'oxygène phénolique et l'azote lactamique) délocalisés sur 14 centres. En particulier, une forme mésomère du lactame fait apparaître le caractère aromatique du cycle imidazole ainsi qu'un motif conjugué structurellement proche de celui des cyanines, dans le quel l'oxygène phénolique remplace l'atome d'azote neutre (Figure 24). Cette structure permet donc de penser que cette molécule doit présenter un caractère fluorescent.

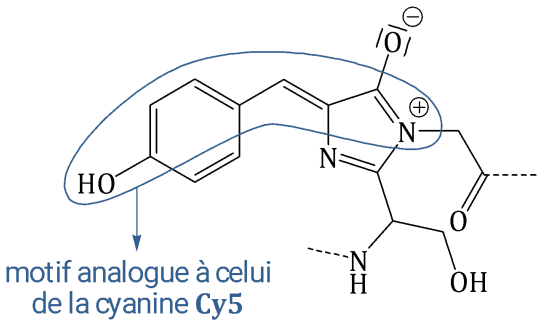


Figure 24

☞ ***Remarque :*** l'ordre des deux dernières questions paraît peu logique : l'absence (vraisemblablement volontaire) de données sur la régiosélectivité de la déshydrogénation semble indiquer que l'on attend du candidat qu'il invoque les propriétés fluorescentes de la molécule pour justifier son choix du composé le plus conjugué à la question 3. 2. 3.

DEUXIÈME PROBLÈME : synthèse, caractérisation et étude de la réactivité d'un complexe du cobalt

Rédigé par Françoise Brénon – Lycée Hoche (Versailles)
Relu par Simon Hadrot et Jean-Yves Magna – Lycées Blaise Pascal (Clermont-Ferrand et Orsay)

I. Synthèse du complexe

I.1. Demi-réactions : $Co^{2+} = Co^{3+} + e^-$; $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H_2O$ soit pour la réaction :

$$(1) \quad 2\,Co^{2+} + H_2O_2 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Co^{3+} + 2\,H_2O$$

I.2. $\Delta_r G^\circ = -\,RT \ln ln\, K^\circ = -\,2F\left[E^\circ_{H_2O_2/H_2O} - E^\circ_{Co^{3+}/Co^{2+}}\right] = -\,2F(1,78 - 1,82) > 0$ soit $K^\circ < 1$.

$K^\circ = 4,6\times10^{-2}$. Il est normal que $K^\circ < 1$ car $E^\circ_{H_2O_2/H_2O} < E^\circ_{Co^{3+}/Co^{2+}}$.

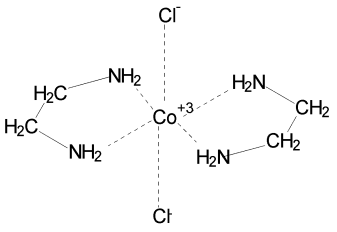
Il faudra stabiliser Co^{3+} si on veut déplacer l'équilibre.

I.3. Compte tenu des potentiel standard $(1,82 > 1,23)$, Co^{3+} devrait oxyder l'eau en O_2 selon :

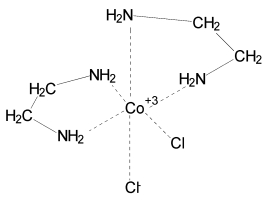
$4\,Co^{3+} + 2\,H_2O \rightarrow 4\,Co^{2+} + O_2 + 4\,H^+$, mais Co^{3+} est probablement métastable.

I.4. L'éthylènediamine stabilise Co^{3+} en le complexant. Ainsi le potentiel standard du couple Co^{III}/Co^{II} diminue et devient inférieur à celui de H_2O_2/H_2O. la réaction de l'eau oxygénée sur le cobalt (III) devient favorable.

I.5. D'après le spectre RMN, les 8 protons liés aux N sont tous chimiquement équivalents. Il en est de même pour les $8\,H$ des groupes CH_2. On attend donc une position symétrique dans l'espace. On peut proposer un environnement de plan carré pour les $4\,N$ autour du Co^{3+}. Les $2\,Cl^-$ formeraient alors les deux sommets symétriques de la bipyramide.



I.6. On peut proposer la molécule ci-contre et son image dans un miroir, ce qui fait un total de 3 isomères. Ces deux derniers isomères ne présentent plus la symétrie des $4\,N$ et le spectre RMN en sera légèrement affecté.



II. Caractérisation du complexe par UV

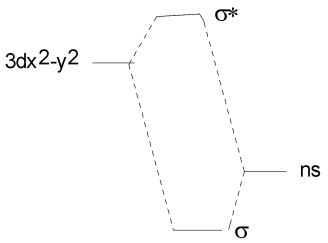
II.1. $Z(Co) = 27$; Co : $[Ar]4s^2 3d^7$; Co^{3+} : $[Ar]3d^6 4s^0$.

II.2. Deux orbitales peuvent interagir à condition d'être invariantes par les mêmes opérations de symétrie par rapport aux plans de symétrie la molécule que l'on cherche à obtenir. Si tel est le cas il y a possibilité de recouvrement, ce qui se traduit par une intégrale de recouvrement $S \neq 0$.
Pour deux orbitales répondant à ce critère, leurs combinaisons vont conduire à une liante (stabilisation par rapport au système sans interaction) et une antiliante (déstabilisation par rapport au système sans interaction).
S'il y a le choix entre fonctions présentant la même symétrie, on choisira les fonctions Ψ_A et Ψ_B présentant l'écart énergétique le plus faible car la combinaison liante qui en découle conduit à la plus grande stabilisation.
Le nombre d'électrons impliqués ne peut pas être de 4 (l'édifice final serait moins stable qu'avant interaction car la déstabilisation de l'antiliante est plus forte que la stabilisation de la liante).
L'édifice covalent sera le plus stable lorsque deux électrons seront impliqués : ils occuperont alors tous les deux l'orbitale liante.

II.3.

a. $3d_{xy}$ et ns ne présentent pas la même symétrie, donc pas d'interaction.

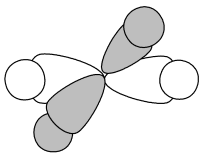
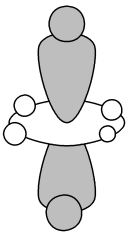
b. Par contre $3d_{x^2-y^2}$ et ns peuvent présenter un recouvrement axial non nul. Cela conduira à deux orbitales, une liante et une antiliante.

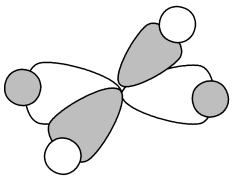
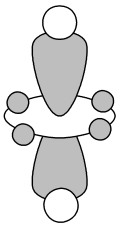


II.4.

a. Aucune orbitale d ne possède la même symétrie que Ψ_1. Aucune interaction n'est donc possible.

b. Ψ_6 et $3d_{x^2-y^2}$ ont un recouvrement non nul ; de même pour Ψ_5 et $3d_{z^2}$.
Exemples de schémas d'interaction : le signe des fonctions d'onde dans la zone de recouvrement doit être le même afin d'avoir un recouvrement liant. C'est l'inverse pour l'antiliant.

exemple de l'interaction liante σ entre Ψ_6 et $3d_{x^2-y^2}$	
exemple de l'interaction liante σ entre Ψ_5 et $3d_{z^2}$	

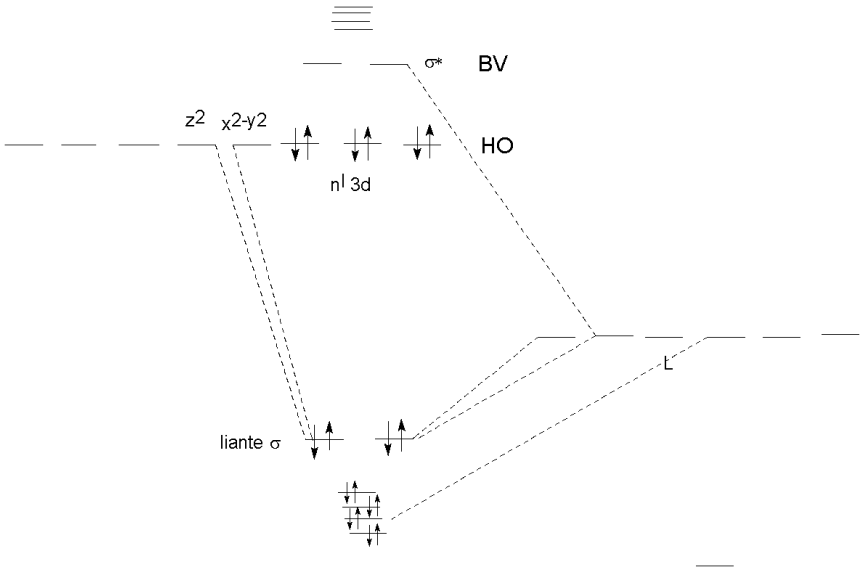
exemple de l'interaction antiliante σ^* (BV) entre Ψ_6 et $d_{x^2-y^2}$ 	exemple de l'interaction antiliante σ^* (BV) entre Ψ_5 et $3d_{z^2}$ 

c. *Cf.* ci-dessous.

II.5.

a. *Cf.* ci-dessous.

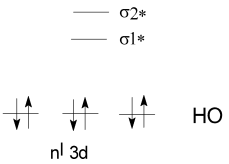
b. Co^{3+} apporte 6 e^- et L_6 apporte 12 e^- soit un total de 18 e^-.



c. Dans l'hypothèse des σ^* dégénérées il y a une bande correspondant au saut $3d, n^l$ (HO) vers σ^* (BV).

II.6.

a. Pour la Ψ_6 et la $3d_{x^2-y^2}$ l'interaction est inchangée ainsi que pour les non liantes. En revanche, l'interaction entre la Ψ_5 et la $3d_{z^2}$ va être modifiée entraînant une levée de dégénérescence des liantes et antiliantes.



b. **Si éloignement de $2\,L$ selon l'axe z :** recouvrement plus faible pour la Ψ_5 / $3d_{z^2}$. La liante Ψ_5 / $3d_{z^2}$ passe au-dessus de la Ψ_6 / $3d_{x^2-y^2}$ et inversement pour les antiliantes associées (**la σ_1^* correspond ici à la Ψ_5 / $3d_{z^2}$**) ;

si rapprochement selon l'axe z : recouvrement plus grand pour la Ψ_5 / $3d_{z^2}$. La liante Ψ_5 / $3d_{z^2}$ passe au-dessous de la Ψ_6 / $3d_{x^2-y^2}$ et inversement pour les antiliantes associées (**la σ_1^* correspond ici à la Ψ_6 / $3d_{x^2-y^2}$**).

c. Il y a alors deux bandes n^l vers σ_1^* et n^l vers σ_2^*.

d. L'énoncé indique que le complexe T présente une unique bande d'absorption dans l'UV à $610\,nm$. On en conclut que le complexe est un octaèdre régulier et non déformé.

III. Analyse du composé obtenu

III.1.

Rappel de la définition de la variance v, à ne pas confondre avec le nombre de paramètres intensifs d'équilibre indépendants $N_{éq}$.

- La variance est le nombre, nécessaire et suffisant, de paramètres intensifs indépendants dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un des états d'équilibre du système physico-chimique.

  C'est aussi le nombre, nécessaire et suffisant, de paramètres intensifs indépendants permettant de décrire les états d'équilibre du système physico-chimique.

Pour l'équilibre (1), cas général, sans particularisation : $v = N - R + 2 - \varphi = 4 - 1 + 2 - 3 = 2$.

Particularisation du système : en partant de S_I seul, il existe une relation particulière ($q = 1$) entre les pressions partielles de l'eau et du chlorure d'hydrogène : $\frac{y_{HCl}}{y_{H_2O}} = \frac{a}{b}$, d'où $v_p = N - R + 2 - \varphi - q = 1$.

Il est nécessaire de fixer un seul paramètre intensif pour atteindre un équilibre.

Lequel choisir ?

Nb de paramètre intensifs d'équilibre indépendants $N_{éq}$: tous les paramètres de description sont aussi ici facteurs d'équilibre, en particulier la pression car $\sum \nu_{i,gaz} \neq 0$. On peut donc choisir arbitrairement un paramètre au choix parmi les quatre p, T, p_{H_2O}, p_{HCl}.

Conclusion : si on fixe T, l'équilibre est atteint et la pression totale est unique, tant que les deux solides coexistent.

III.2.

état initial S_I m_0 à T → état final S_I et S_D, de masse totale m_s en équilibre avec la vapeur contenant HCl et H_2O sou

Bilan de matière :

état du système	S_I	S_D	HCl	H_2O

initial	$n_0, m_0 = n_0 \times M(S_I)$			
équilibre	$n_0 - n$	n	$n_a = a \times n$	$n_b = b \times n = n_a \times \frac{b}{a}$
final si totalement avancé		n_0, m_D	$a \times n_0$	$b \times n_0$

Dans la vapeur est dosé l'acide chlorhydrique par la soude $0,1\ mol \cdot L^{-1}$, selon $HCl_{(g)} + HO^- = Cl^- + H_2O$.

Relation à l'équivalence : $n_a = 0,1\ V_{éq}$.

Exploitation des résultats expérimentaux pour la détermination de $\alpha = \frac{a}{(a+b)}$:

$$\frac{n_a}{n_a+n_b} = \frac{a \times n}{a \times n + b \times n} = \frac{a}{a+b} = \alpha$$

Pour $n_a + n_b = 4,20\ mol$, on dose n_a par $6\ mL$ de soude tel que $0,1\ V_{éq} = n_a = 6,0 \times 10^{-4}\ mol$, d'où $n_b = 4,20 \times 10^{-3} - 6,0 \times 10^{-4} = 3,6 \times 10^{-3}\ mol$.

Pour $n_a + n_b = 3,50\ mol$, on dose n_a par $4,9\ mL$ tel que : $0,1\ V_{éq} = n_a = 4,9 \times 10^{-4}\ mol$, d'où $n_b = 3,50 \times 10^{-3} - 4,9 \times 10^{-4} = 3,0 \times 10^{-3}\ mol$.

$$\frac{n_a}{n_a+n_b} = \frac{a}{a+b} = \frac{6 \times 10^{-4}}{4,2 \times 10^{-3}} = 0,143 = \frac{5 \times 10^{-4}}{3,5 \times 10^{-3}} = 0,143$$

III.3. Remarque concernant les masses molaires : $M(S_I)$ est dépendant de a et b alors que $M(S_D)$ est indépendant de a et b.

$$M(S_I) = M(S_D) + a \times M(HCl) + b \times M(H_2O)$$

Selon l'énoncé : $m_S = (n_0 - n) \times M(S_I) + n \times M(S_D)$; $m_D = n_0 \times M(S_D)$

$$x = \frac{m_S}{m_D} = \frac{(n_0-n) \times M(S_I) + n \times M(S_D)}{n_0 \times M(S_D)} = \frac{(n_0-n) \times [M(S_D) + a \times M(HCl) + b \times M(H_2O)] + n \times M(S_D)}{n_0 \times M(S_D)} x = \frac{n_0 \times M(S_D)}{n_0 \times M(S_D)} + (n_0 - n) \times \frac{a \times M(HCl) + b \times M(H_2O)}{n_0 \times M(S_D)}$$

Le diagramme fig. 5 montre les paliers de pression d'équilibre pour différentes T choisies (*cf.* question 3. 1)

Quand tout S_I est consommé, $n_0 = n$ et $x = \frac{m_S}{m_D} = 1$.

En $x = 1,5$ l'équilibre est juste atteint c'est-à-dire que la variable n est un ε.

$$x = \frac{m_S}{m_D} = 1,5 \approx 1 + \frac{a \times M(HCl) + b \times M(H_2O)}{M(S_D)}$$

Données : $\alpha = \frac{a}{(a+b)} = 0,143$;

	HCl	H_2O	S_D
$M\ /g \cdot mol^{-1}$	36,5	18	285

$$x = \frac{m_S}{m_D} = 1,5 = 1 + \frac{a\times 36,5 + b\times 18}{285} \; soit\; avec\; a = \frac{\alpha b}{1-\alpha} : 18\times b = \frac{36,5\times 0,143}{1-0,143} b = 142,5$$

$b \approx 6$; $a \approx 1$; **le complexe S_I a pour formule** $\left[Co(en)_2Cl_2\right]Cl\cdot HCl\cdot 6\,H_2O$.

III.4. Avec $P_{tot} = p_{H_2O} + p_{HCl}$ et $p_{H_2O} = 6p_{HCl}$ on a $P_{tot} = 7p_{HCl}$, d'où :

$$K^\circ = \frac{p_{H_2O}^6 \times p_{HCl}}{p^{\circ 7}} = \frac{6^6}{7^7}\frac{P_{tot}^7}{p^{\circ 7}}$$

Avec $1\ bar \approx 750\ mmHg$ et $P_{tot} \approx 10\ mmHg$ à 21, 6 °C, $K^\circ = \frac{6^6}{7^7} \times \left(\frac{10}{750}\right)^7 \approx 4,2\times 10^{-15} \ll 1$.

La réaction est très peu favorable à 21, 6 °C.

III.5. On observe sur la fig. 5 que la pression d'équilibre croit quand T croit. La réaction (1) est donc endothermique. Il faut donc chauffer pour déplacer l'équilibre vers la droite.

III.6. Les 3 valeurs expérimentales de K° obtenues à 3 températures différentes permettent de déterminer $\Delta_r H^\circ$ par la relation de Van't Hoff $\frac{d\ln ln\, K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, en traçant $\ln ln\, K^\circ(T) = cste - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$.

Par ailleurs, $-RT \ln ln\, K^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

On peut vérifier par le calcul que dans les 3 cas $\Delta_r S^\circ$ est une constante ou prendre l'ordonnée à l'origine de la droite précédente qui est assimilable à $\frac{\Delta_r S^\circ}{R}$.

III.7. Si l'on considère que la réaction (1) revient à sublimer une molécule de HCl et 6 d'eau contenues dans le complexe on aurait $\Delta_r H^\circ = 6\times 51 + 1\times 18,2 = 324,2\ kJ\cdot mol^{-1}$.

L'expérience donne $344,8\ kJ\cdot mol^{-1}$, ce qui est peu éloigné de la valeur précédente. On peut envisager que HCl et l'eau sont retenus dans le complexe par liaison de Van der Waals et non par une liaison covalente, ce qui engendrerait un énergie à fournir pour rompre la liaison, beaucoup plus importante.

Au passage on observera que l'on obtient bien un $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique, *cf.* question 3. 5) et $\Delta_r S^\circ > 0$ (la réaction (1) s'accompagne d'une augmentation du désordre par apparition d'une phase gazeuse).

IV. Étude de la réactivité du complexe

IV.1. $v_{isom} = \frac{d[trans]}{dt}$.

IV.2. Dans l'hypothèse du prééquilibre instantané, $K^\circ = \frac{[cis-Cl]\times c^\circ}{[cis]\times\left[Cl^-\right]}$ avec $c^\circ = 1\ mol\cdot L^{-1}$.

Par ailleurs $C_{tot} = [cis] + [cis - Cl]$ et $\left[Cl^-\right] \approx C_0$ soit

$$[cis] = C_{tot} - [cis - Cl] = C_{tot} - K^\circ \frac{[cis]C_0}{c^\circ}\ d'où\ [cis] = \frac{C_{tot}}{1+\frac{K^\circ C_0}{c^\circ}}$$

La loi cinétique a alors pour expression : $v_{isom} = \frac{d[trans]}{dt} = k_1[cis - Cl] = \frac{k_1 K^\circ [cis][Cl^-]}{c^\circ}$.

$$v_{isom} = \frac{k_1 K^\circ [Cl^-]}{c^\circ} \times \frac{C_{tot}}{1+\frac{K^\circ C_0}{c^\circ}} \approx \frac{k_1 K^\circ C_0}{c^\circ + K^\circ C_0} C_{tot} \; d'où \; k_{isom} = \frac{k_1 K^\circ C_0}{c^\circ + K^\circ C_0}$$

IV.3. k_{isom} est du type $k_{isom} = \frac{\alpha C_0}{(c^\circ + \beta C_0)}$.

Quand $C_0 \to 0$, $k_{isom} \to 0$; quand $C_0 \to \infty$, $k_{isom} \to k_1$ (asymptote).

IV.4. Le résultat précédent n'est pas en accord avec l'expérience car en $t = 0$, $k_{isom} = 3,2\times10^{-3} min^{-1} \neq 0$.

IV.5. $v_{isom} = \frac{d[trans]}{dt} = k_2[cis] + \frac{k_1 K^\circ [cis][Cl^-]}{c^\circ} = [cis] \times \left(k_2 + \frac{k_1 K^\circ [Cl^-]}{c^\circ}\right)$.

IV.6. $v_{isom} = [cis] \times \left(k_2 + \frac{k_1 K^\circ C_0}{c^\circ}\right)$

$$\Rightarrow v_{isom} = \frac{k_1 K^\circ C_0 + k_2 c^\circ}{c^\circ + K^\circ C_0} \times C_{tot} \; soit \; k_{isom} = \frac{k_1 K^\circ C_0 + k_2 c^\circ}{c^\circ + K^\circ C_0}$$

IV.7. Quand $C_0 \to 0$, $k_{isom} \to k_2$; $C_0 \to \infty$, quand $k_{isom} \to k_1$ (asymptote).

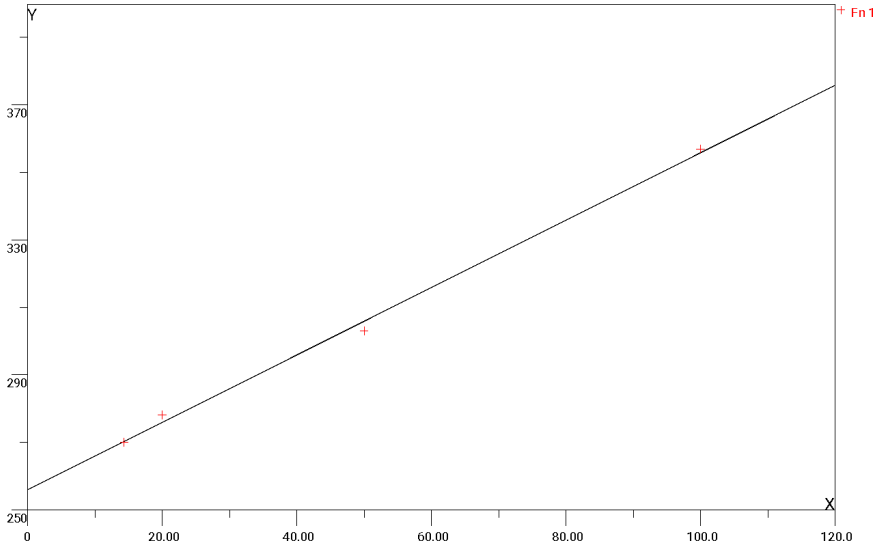
Ceci est compatible avec les résultats expérimentaux.

IV.8. En $t = 0$, $k_{isom} = k_2 = 3,2\times10^{-3} \; min^{-1}$.

IV.9. On a

$$k_{isom} - k_2 = \frac{k_2 c^\circ}{c^\circ + K^\circ C_0} + \frac{k_1 K^\circ C_0}{c^\circ + K^\circ C_0} - \frac{k_2 (c^\circ + K^\circ C_0)}{c^\circ + K^\circ C_0} \frac{1}{k_{isom} - k_2} = \frac{c^\circ + K^\circ C_0}{K^\circ C_0 (k_1 - k_2)} = \frac{\frac{c^\circ}{C_0} + K^\circ}{K^\circ (k_1 - k_2)} = \frac{\alpha}{C_0} + \beta$$

En traçant $\frac{1}{k_{isom} - k_2}$ en fonction de $\frac{1}{C_0}$, on doit trouver une droite de pente $\alpha = \frac{c^\circ}{K^\circ (k_1 - k_2)}$ et d'ordonnée à l'origine $\beta = \frac{1}{(k_1 - k_2)}$.



Vérification ci-dessous à l'aide des données de l'énoncé (non demandé dans l'énoncé) :

$$y = \frac{1}{k_{isom} - k_2} \; et \; x = \frac{1}{C_0}$$

Logiciel utilisé : Graphe 2D.

Les points s'alignent selon $\alpha = 0,999$ (à 3, 5 % près) et $\beta = 255,9$ (à 1, 5 % près).

Ainsi, approximativement $\alpha \approx 1 \; min \cdot mol^{-1}$ et $\beta \approx 256 \; min$, d'où $k_2 + \frac{1}{256} = k_1 \approx 7,1\times10^{-3} \; min^{-1}$ et $c^\circ \times \frac{\beta}{\alpha} = K^\circ \approx 256$.