

ENS, filière PC

Malgré quelques expressions et notations thermodynamiques d'un autre âge (ΔH au lieu de $\Delta_r H^\circ$, « variation d'entropie » au lieu d'« entropie standard de réaction »), une erreur numérique et quelques questions qualitatives assez brumeuses, ces parties de chimie générale sont mieux rédigées que celles de chimie organique, et d'une difficulté raisonnable pour ce concours.

4 Complexation de substrats aromatiques par les cyclodextrines

4.1 Étude de la polarité de la cavité centrale des cyclodextrines

4.1.1.

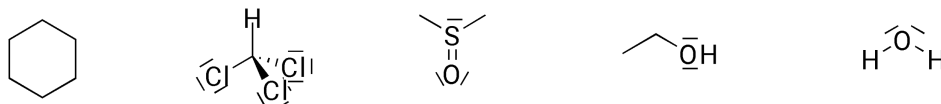
Liaison H : de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Liaison de VAN DER WAALS : de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Liaison covalente : de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4.1.2.

Molécules de solvant, dans l'ordre de polarité croissante attendu par l'énoncé.



4.1.3.

Quand la polarité du solvant augmente, la longueur d'onde maximale d'émission de fluorescence augmente aussi : on peut interpréter qualitativement ce phénomène en invoquant la stabilisation de la première forme excitée du PRODAN (probablement très dipolaire) par un solvant polaire et donc l'abaissement de l'énergie de son orbitale moléculaire BV.

4.1.4.

La cyclodextrine comporte de nombreux groupes hydroxyle, d'où une très grande affinité avec l'eau (liaisons H) et une solubilité élevée.

4.1.5.

On remarque que la longueur d'onde maximale d'émission du PRODAN dans l'eau est de l'ordre de 520 nm, alors qu'elle est d'environ 420 nm quand cette molécule est complexée par la cyclodextrine. En vertu du résultat de 4.1.3, on déduit que la polarité de l'intérieur de la cyclodextrine est plus faible que celle de l'eau.

4.2 Étude de modes de complexation de substrats aromatiques par les cyclodextrines

4.2.1.

$K_A (\text{SH}/\text{S}^-) = K_{12}^{-1}$ d'où $\text{p}K_A (\text{SH}/\text{S}^-) = 7,4$.

De même : $K_A (\text{CSH}/\text{CS}^-) = K_{34}^{-1}$ d'où $\text{p}K_A (\text{CSH}/\text{CS}^-) = 6,3$.

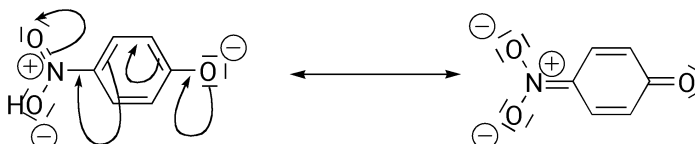
4.2.2.

Alcool aliphatique : $\text{p}K_A (\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 18$; aromatique : $\text{p}K_A (\text{ArOH}/\text{ArO}^-) \approx 10$.

L'explication classiquement attendue (mais dont la réalité est discutable, surtout à ce niveau de concours) est la stabilisation de l'anion phénolate par délocalisation de sa charge sur le cycle aromatique, délocalisation impossible avec un alcool aliphatique.

4.2.3.

Le pK_A du couple 4-nitrophénol/4-nitrophénolate (7,36) est nettement plus bas que celui du couple phénol/phénolate (9,9) ; l'explication est la même qu'en 4.2.2 (à condition que ce soient des effets enthalpiques et non entropiques qui soient responsables de la différence d'acidité...) : le groupe nitro, fortement électroattracteur, permet une stabilisation supplémentaire de l'anion 4-nitrophénolate.



4.2.4.

On devrait vérifier $K_{12}K_{24} = K_{13}K_{34}$ (et on ne le vérifie pas) et $\Delta H_{12} + \Delta H_{24} = \Delta H_{13} + \Delta H_{34}$ (avec des notations qu'on ne peut trouver que dans un problème d'ENS, mais cette relation a le mérite d'être vérifiée, ne demandons pas l'impossible).

4.2.5.

« La variation d'entropie » ! « L'entropie standard de réaction à 298 K » en français moderne.

$$\Delta_r S_{12}^\circ = \frac{\Delta_r H_{12}^\circ + RT \ln K_{12}^\circ}{T} = 193 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ (cette valeur positive paraît suspecte).}$$

4.2.6.

Le groupe méthyle en position 3 semble quasiment rédhibitoire à la complexation d'après les valeurs expérimentales de K_F et la figure 23 semble suggérer un encombrement stérique en ortho du groupe nitro pour le mode de complexation de gauche, ce qui pourrait expliquer le résultat expérimental. Le mode de complexation attendu est donc probablement celui de gauche : groupe nitro dans la cyclodextrine, groupe hydroxyle à l'extérieur.

4.2.7.

Il doit y avoir possibilité de formation de liaisons H renforcées entre les groupes OH en bordure de la cyclodextrine et l'atome d'oxygène chargé négativement du phénolate.

4.2.8.

Puisque changer la substitution du cycle aromatique ne change rien et que changer la chaîne latérale modifie K_F , il paraît probable que c'est la chaîne latérale qui entre dans la cyclodextrine.

4.2.9.

Avec l'ion cinnamate, la charge négative du carboxylate se retrouve au cœur de la cyclodextrine, donc dans un milieu apolaire, ce qui est très défavorable par rapport au carboxylate libre dans l'eau : la complexation devient donc très défavorable.

4.2.10.

Quelle question de feu ! C'est probablement un effet enthalpique lié à l'apparition de liaisons de VAN DER WAALS entre le substrat et l'intérieur de la cavité de la cyclodextrine.

5 Étude d'un équilibre de complexation par une cyclodextrine

5.1 Principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible

5.1.1.

UV-visible : 300 – 800 nm

Infrarouge : 4 000 – 600 cm⁻¹, soit 0,15 – 25 μm

RMN : fréquences de l'ordre de quelques centaines de MHz, soit des longueurs d'onde de l'ordre du mètre

5.1.2.

cf cours

5.1.3.

$A = \log \frac{I_0}{I_t}$ avec I_0 intensité lumineuse incidente et I_t intensité transmise après passage dans la cuve.

5.1.4.

$$A = \sum_i \varepsilon_i l C_i \quad \text{avec :}$$

A absorbance, sans dimension

ε_i coefficient d'extinction molaire de l'espèce i , en L.mol⁻¹.cm⁻¹

l longueur de la cuve, en cm

C_i concentration de l'espèce i , en mol.L⁻¹

5.1.5.

L'acide 3-méthyl-5-(4-sulphophénylazo)salicylique absorbe dans l'ultraviolet et le violet, la solution apparaît donc de la couleur complémentaire, c'est-à-dire jaune.

5.2 Mesure de la constante de formation du complexe CS

5.2.1.

$K_F = \frac{[CS]C^0}{[C][S]}$ (avec des concentrations à l'équilibre, évidemment, ce que ne spécifie pas l'énoncé).

5.2.2.

À l'instant initial : $A_0 = \varepsilon_C l [C]_0 + \varepsilon_S l [S]_0$

Pour un avancement volumique x : $A = \varepsilon_C l ([C]_0 - x) + \varepsilon_S l ([S]_0 - x) + \varepsilon_{CS} l x$

d'où $\Delta A = A - A_0 = (\varepsilon_{CS} - \varepsilon_C - \varepsilon_S) x = l \Delta \varepsilon x$

5.2.3.

$$\text{Or } K_F = \frac{x C^\circ}{([C]_0 - x)([S]_0 - x)} \approx \frac{x C^\circ}{[C]_0 [S]_0 - [C]_0 x}$$

$$\text{D'où } \frac{1}{K_F} = \frac{[C]_0 [S]_0}{x C^\circ} - \frac{[C]_0}{C^\circ} \quad \text{soit} \quad \frac{[C]_0 [S]_0}{\Delta A C^\circ} = \frac{1}{K_F} + \frac{[C]_0}{C^\circ}$$

$$\frac{[C]_0 [S]_0}{\Delta A} = \frac{C^\circ}{K_F} + \frac{[C]_0}{\Delta \varepsilon}$$

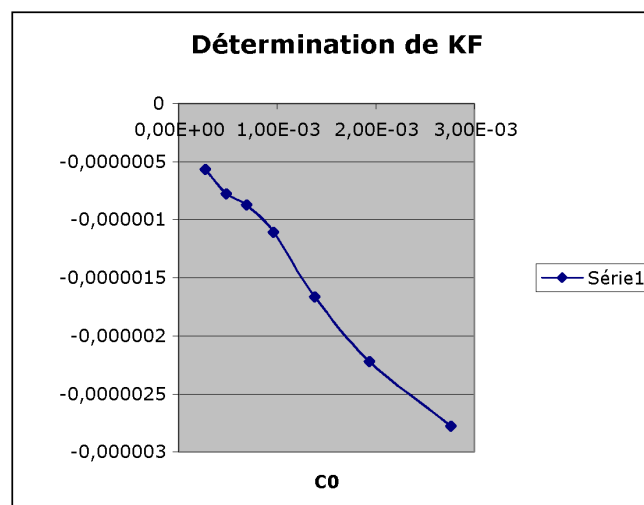
On aboutit alors à la relation demandée :

5.2.4.

On trace le graphe donnant $\frac{[C]_0 [S]_0}{\Delta A}$ en fonction de $[C]_0$ et on obtient une droite dont le rapport de la pente à l'ordonnée à l'origine est $\frac{K_F}{C^\circ}$.

5.2.5.

Tracé du graphe donnant $\frac{[C]_0 [S]_0}{\Delta A}$ en fonction de $[C]_0$:



On obtient à peu près une droite et on mesure l'ordonnée à l'origine ($3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$) et la pente ($9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), d'où $K_F \approx 2,7 \cdot 10^3$.

6 Étude d'une cinétique de complexation

6.1 Méthode des perturbations

6.1.1.

$$\text{À l'équilibre : } \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]_0 + k_{-1}[B]_0 = 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{[A]_0}{[B]_0} = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

6.1.2.

$$\text{Après la perturbation, } \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]$$

$$\text{D'où : } -\frac{dx}{dt} = -k_1[A]_0 + k_{-1}[B]_0 + (k_1 + k_{-1})x$$

Cette équation ne peut pas être simplifiée car les valeurs de k_1 et k_{-1} ont été modifiées par le changement de température.

6.1.3.

$$\text{À l'équilibre final : } \frac{[A]_0 - x_e}{[B]_0 + x_e} = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

6.1.4.

En posant $x = y + x_e$ dans l'équation différentielle de 6.1.2, il vient :

$$-\frac{dy}{dt} = -k_1[A]_0 + k_{-1}[B]_0 + (k_1 + k_{-1})(y + x_e)$$

Or, d'après 6.1.3, : $k_1([A]_0 - x_e) = k_{-1}([B]_0 + x_e)$, ce qui conduit à :

$$\frac{dy}{dt} + (k_1 + k_{-1})y = 0$$

6.1.5.

Par intégration de l'équation différentielle précédente, on obtient :

$$y = y_0 \exp(-(k_1 + k_{-1})t) \quad \text{d'où : } \tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}}$$

6.2 Application aux complexes CS

6.2.1.

Avec les hypothèses de l'énoncé (x petit et $[C]_0 \gg [S]_0$), la concentration en C est constante (égale à $[C]_0$) et la constante k_1 de la partie 6.1 peut être formellement remplacée par $k_1[C]_0$.

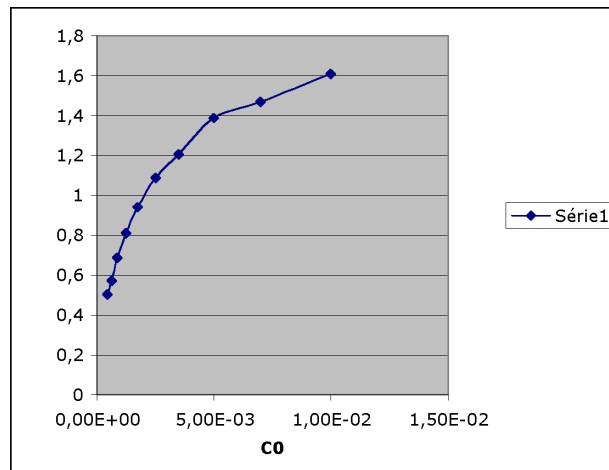
$$\text{D'où : } \tau = \frac{1}{k_1[C]_0 + k_{-1}}$$

6.2.2.

Le graphe donnant $1/\tau$ en fonction de $[C]_0$ est une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine k_{-1} .

6.2.3.

Graphe donnant $1/\tau$ en fonction de $[C]_0$:



Ce n'est pas une droite : la transformation étudiée n'est pas un acte élémentaire.

6.2.4.

Comme le premier équilibre est établi beaucoup plus vite que le second, l'étape cinétiquement déterminante est la seconde.

6.2.5.

Si on admet qu'en régime transitoire, le premier équilibre a eu le temps de s'établir (et pas le second), on peut écrire :

$$K_1 = \frac{[CS^*]C^\circ}{[C][S]}$$

6.2.6.

Pour la seconde étape : $r_2 = k_2[CS^*] - k_{-2}[CS]$

6.2.7.

La mesure expérimentale donne accès à τ_2 , c'est donc $k_{obs} = 1/\tau_2$ qui est accessible.

6.2.8.

Dans l'hypothèse $[C] = [C]_0$, $K_1 = \frac{[CS^*]C^\circ}{[C][S]} = \frac{[CS^*]C^\circ}{[C]_0[S]}$

$$x = [CS] = [S]_0 - [S] - [CS^*] = [S]_0 - \left(1 + \frac{K_1[C]_0}{C^\circ}\right)[S] \quad \text{soit :}$$

Or, par conservation de la matière :

$$[S] = \frac{[S]_0 - x}{1 + \frac{K_1[C]_0}{C^\circ}}$$

En développant l'expression de r_2 de la question 6.2.6 :

$$r_2 = \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{K_1[C]_0[S]}{C^\circ} - k_{-2}x$$

$$[S] = \frac{[S]_0 - x}{1 + \frac{K_1[C]_0}{C^\circ}}$$

D'où, en injectant

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{K_1[C]_0[S]_0}{C^\circ \left(1 + \frac{K_1[C]_0}{C^\circ}\right)} - k_2 \frac{K_1[C]_0 x}{C^\circ \left(1 + \frac{K_1[C]_0}{C^\circ}\right)} - k_{-2}x$$

$$\frac{dx}{dt} + \left(k_2 \frac{K_1[C]_0 x}{C^\circ \left(1 + \frac{K_1[C]_0}{C^\circ}\right)} + k_{-2} \right) x = k_2 \frac{K_1[C]_0[S]_0}{C^\circ \left(1 + \frac{K_1[C]_0}{C^\circ}\right)}$$

Soit :

Équation différentielle du premier ordre en x , faisant apparaître :

$$k_{obs} = \frac{k_2 K_1 [C]_0 x}{C^\circ + K_1 [C]_0} + k_{-2}$$

6.2.9.

La constante de complexation globale est $K = K_1 K_2 = 2,5 \cdot 10^3$, en très bon accord avec le résultat ($2,6 \cdot 10^3$) de la question 5.2.5.

7 Utilisation des cyclodextrines pour la purification de solvants organiques industriels

7.1 Principe de l'extraction liquide-liquide

7.1.1.

On souhaite éliminer X de la phase organique, il faut donc que X ait plus d'affinité pour la phase aqueuse ($P > 1$).

7.1.2.

$$P = \frac{[X]_{aq}}{[X]_{orga}} \quad (\text{concentrations à l'équilibre, en assimilant l'activité au rapport de la concentration à la concentration standard})$$

7.1.3.

Il est bien connu qu'il est préférable d'effectuer deux extractions successives.

On note n_{orga}^{Xa} la quantité de X restant en phase organique par la méthode a) et n_{orga}^{Xb} par la méthode b). On pose $V = V_s = V_{aq} = 250$ L.

Méthode a) (une seule extraction par V)

$$n_0^X = [X]_{aq} V + [X]_{orga} V = [X]_{orga} V(1+P), \text{ d'où } n_{orga}^{Xa} = \frac{n_0^X}{1+P}$$

Méthode b) (deux extractions successives par $V/2$)

$$n_{orga1}^X = \frac{n_0^X}{1+P/2}$$

À l'issue de la première extraction : car le volume de phase aqueuse est $V/2$. À

$$n_{orga}^{Xb} = n_{orga2}^X = \frac{n_{orga1}^X}{1+P/2} = \frac{n_0^X}{\left(1+P/2\right)^2}$$

l'issue de la seconde extraction :

Or $\left(1+P/2\right)^2 = 1+P+P^2/4 > 1+P$ pour $P > 0$, donc $n_{orga}^{Xb} < n_{orga}^{Xa}$ et la seconde méthode est donc plus efficace.

7.2 Extraction d'alcools dans des solvants hydrocarbures par des cyclodextrines

7.2.1.

La partie hydrophobe de l'alcool benzylique est complexée dans la cyclodextrine, ce qui favorise son passage dans la phase aqueuse.

7.2.2.

Pour une concentration nulle en cyclodextrine, $D_{alc} = P$, d'où, par lecture graphique, $P \approx 0,25$. D_{alc} augmente significativement en présence de cyclodextrines, leur utilisation constitue donc un progrès significatif : on atteint $D_{alc} > 1$ pour des concentrations assez élevées en β -Cy-D.

7.2.3.

D_{alc} est plus élevé avec β -Cy-D, qu'on utilisera donc préférentiellement. Le diamètre de la cavité de cette cyclodextrine est plus élevé que celui de α -Cy-D, qui est sans doute un peu trop petite pour contenir le cycle aromatique de l'alcool benzylique.