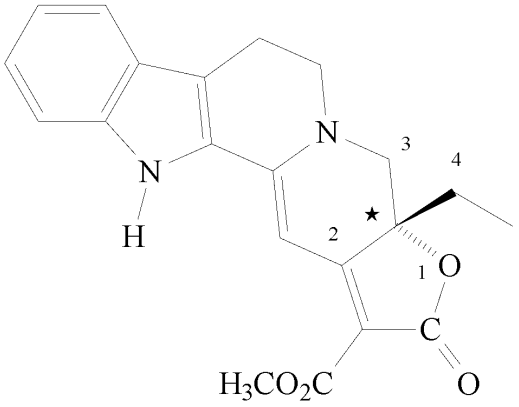
NOM PRÉNOM

Problème 1 : éléments de synthèse de la (-)-mitralactonine

1. La (-)-mitralactonine **(1)** est représentée ci-dessous.



(1)

1.a. Ce composé est-il chiral ? Déterminer en la justifiant la configuration absolue d'éventuels centres asymétriques.

Il est chiral car non superposable à son image dans un miroir.

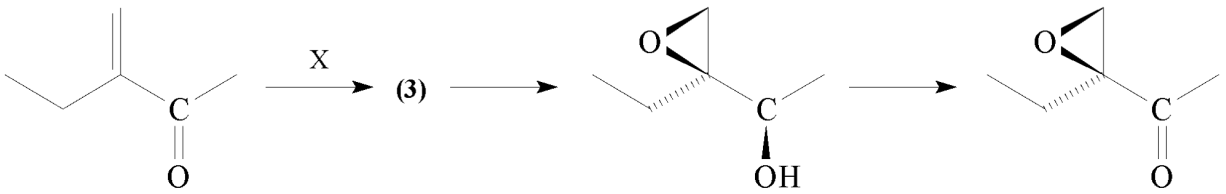
Il possède un seul atome de carbone asymétrique (condition suffisante de chiralité). Les ordres de priorité sont indiqués sur le schéma, la configuration absolue est (R) *.*

NB. L'atome d'azote de la jonction de cycle pourrait être asymétrique, mais il est vraisemblablement trigonal plan (délocalisation du doublet). L'atome d'azote du cycle à 5 chaînons est trigonal plan (cycle aromatique, délocalisation du doublet).

1.b. Combien ce composé possède-t-il de stéréoisomères de configuration ? Quelle en est la nature ? Justifier la réponse.

Il y a un seul centre stéréogénique (l'atome de carbone asymétrique) donc le composé dessiné possède un seul stéréoisomère, son énantiomère.

NOM PRÉNOM



(2) **(4)** **(5)**

2. L'α-énone **(2)** est transformée en alcool **(3)** par un réactif X.

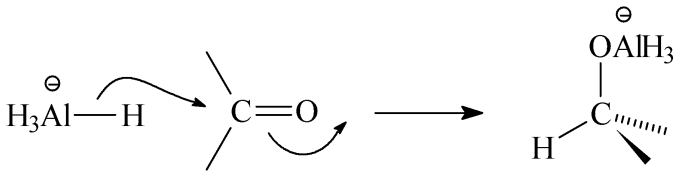
2.a. Citer un réactif **X** pouvant permettre cette transformation. Quelle est le type de réaction effectuée ?

On peut utiliser $LiAlH_4$ (en solution dans l'éthoxyéthane) ou $NaBH_4$ (en solution dans l'éthanol), suivie d'une hydrolyse du milieu réactionnel. C'est une réduction du groupe carbonyle.

***NB** Le dihydrogène sur catalyseur n'est pas utilisable ici à cause de la double liaison carbone-cabone, plus réactive que la double liaison $C=C$.*

2.b. Schématiser le mécanisme réactionnel. Par quelle(s) méthode(s) chimique(s) pourrait-on confirmer la validité de ce mécanisme ?

Tout se passe comme si il y avait une addition nucléophile de l'ion hydrure sur l'atome de carbone électrophile. Le mécanisme schématique est proposé ci-dessous.



On pourrait utiliser $NaBD_4$ et vérifier que le deutérium se fixe sur l'atome de carbone du carbonyle.

2.c. Donner la structure de l'alcool **(3)** obtenu. Est-il chiral ? Est-il optiquement actif ? Justifier la réponse.

L'alcool (3) est chiral (il possède un seul atome de carbone asymétrique).

Il est racémique car les deux attaques nucléophiles, par dessus et par dessous le plan du groupe carbonyle, sont équiprobables.

(les deux faces du groupe sont énantiotopiques et les deux états de transition sont énantiomères donc de même énergie, les vitesses de formation des deux énantiomères sont égales et les proportions des deux produits sont les mêmes).

NOM PRÉNOM

2.d. Effectuée en présence d'un agent de complexation chiral, la réaction conduit presque exclusivement au composé **(3)** de configuration absolue (*R*). Comment interpréter la formation d'un seul stéréoisomère de **(3)** ? On ne cherchera pas à justifier la formation préférentielle du stéréoisomère *R*.

L'agent chiral différencie les deux faces énantiotopiques et les rend diastéréotopiques. Les deux états de transition deviennent diastéréoisomères et les vitesses de formation des deux énantiomères deviennent différentes (catalyse asymétrique).

3.

3.a. Citer une méthode permettant de transformer un alcène en époxyde. On donnera les réactifs utilisés et les conditions expérimentales.

Peroxyacide en solution dans le dichlorométhane (MCPBA)

Ou Cl_2, H_2O *, puis fermeturede l'époxyde en présence d'une base (pas de sodium, à cause de l'atome d'halogène),*

Ou dioxygène en présence d'argent, à 180° C

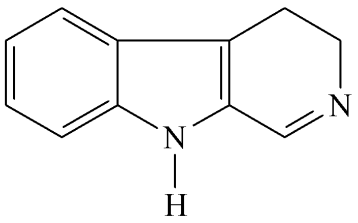
3.b. De même, indiquer un réactif permettant de transformer un alcool en composé ayant la même fonctionnalité que **(5)**. Comment peut-on caractériser cette fonctionnalité ?

Oxydation par le permanganate en milieu acide, ou le dichromate en milieu acide.

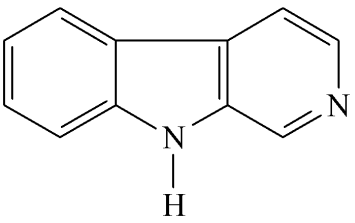
Caractérisation par spectroscopie IR ou par action de la 2,4-DNPH

4. On se propose dans cette question d'étudier quelques propriétés de **(6)**.

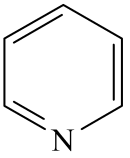
NOM PRÉNOM



(6)



(6')



(6'')

4.a. Le nom trivial de **(6)** est 3,4-dihydro-β-carboline. Ce composé est-il complètement aromatique ? Justifiez la réponse.

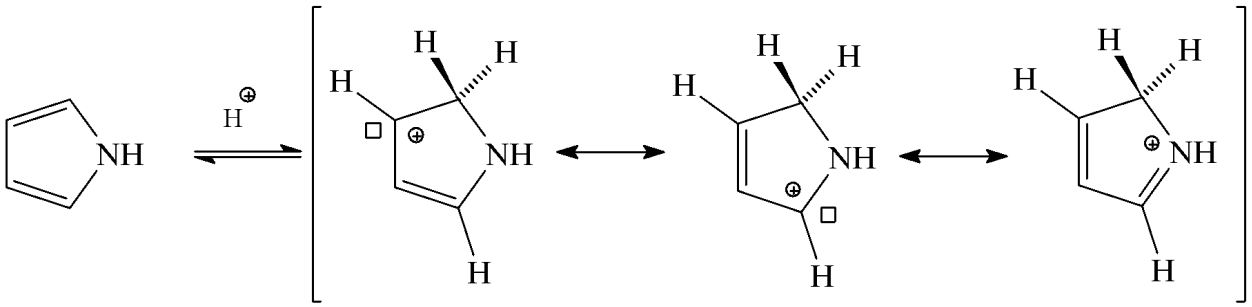
Il ne peut être aromatique car l'un des atomes de carbone est tétragonal (pas d'électrons π délocalisables sur l'ensemble de la structure).

4.b. Le composé **(6')** — la carboline — est-il complètement aromatique ? Justifiez la réponse.

Oui car il satisfait à la règle de Huckel (6 + 2 + 6 = 14 électrons, de la forme $4q+2$ avec $q=3$. Les électrons de l'atome d'azote du cycle à 5 chaînons sont délocalisés (dans une orbitale orthogonale au plan de la molécule). Les électrons de l'atome d'azote du cycle à 6 chaînons sont dirigé dans le plan, donc ne participent pas à la délocalisation.

4.c. L'atome d'azote inclus dans le cycle à 6 chaînons de la carboline est beaucoup plus basique que l'atome d'azote inclus dans le cycle à 5 chaînons. Justifiez cette observation.

La protonation de l'atome d'azote inclus dans le cycle à 5 chaînons entraîne la perte de l'aromaticité (voir exercice 11 du poly). Par exemple, le pK_A du couple pyrrolium/pyrrole est de 0.4 et ce n'est pas l'atome d'azote du cycle qui est protoné, mais un atome de carbone (la charge positive est mieux délocalisée). Le pK_A du couple NH_2^+ / NH dans le pyrrole est estimé à -3.5.



fomule fondamentale

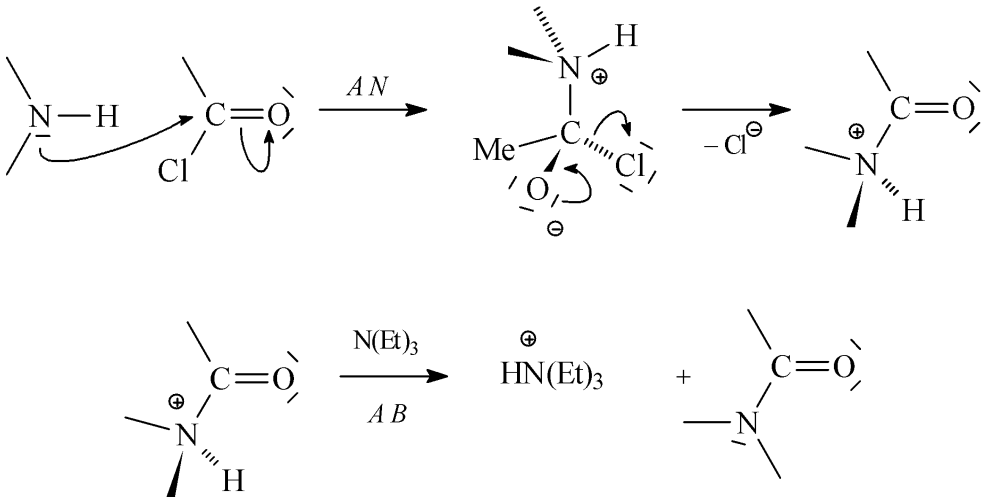
NOM PRÉNOM

En revanche la protonation de l'autre atome d'azote ne modifie pas la délocalisation électronique des électrons π et la basicité de la molécule est comparable à celle de la pyridine.

4.d. On traite la carboline par un équivalent molaire de chlorure d'éthanoyle en présence d'un équivalent molaire de triéthylamine (*N*,*N*-diéthyléthanamine). Seul l'atome d'azote inclus dans le cycle à 5 chaînons subit une réaction.

- Donnez la structure du composé obtenu et le mécanisme de sa formation (on pourra utiliser des notations simplifiées).

Il se forme un amide. Le mécanisme est une addition nucléophile suivie d'élimination puis d'une réaction acide base faisant intervenir la triéthylamine :



- Justifiez la régiosélectivité de la réaction.

Il faut un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote pour que l'acylammonium puisse évoluer vers un produit stable.

NOM PRÉNOM

- Quel est le rôle de la triéthylamine ?

Rôle basique (déprotone l'acylammonium). En son absence il faut mettre deux équivalents molaires d'amine, au prix de la carboline on y repensera…).

Rôle nucléophile par formation d'un acyltriéthylammonium, avec meilleur groupe partant (liaison $C-N$ *plus polarisable que la liaison* $C-Cl$ *et augmentation de l'électrophilie de l'atome de carbone fonctionnel, voisin d'une charge positive). Il y a catalyse nucléophile.*

4.e. La nitration de la pyridine **(6")** est beaucoup plus difficile que celle du benzène et l'on obtient, dans des conditions très dures, la 3-nitropyridine.

- Donner le mécanisme schématique de la nitration du benzène.

Formation de l'ion nitronium, réactif électrophile, puis addition électrophile et déprotonation de l'intermédiaire de Wheland.

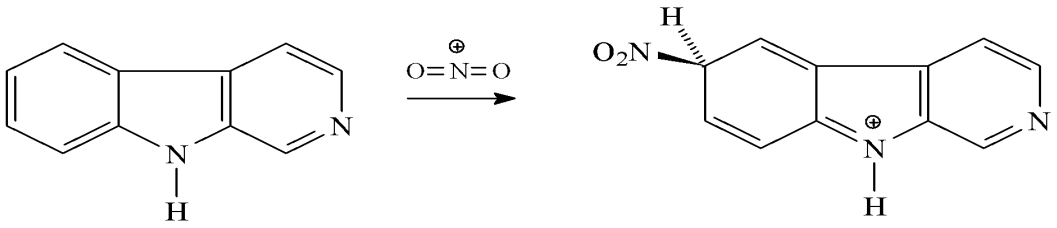
- Comment peut-on rendre compte des observations expérimentales concernant la nitration de la pyridine ? On rappelle que la pyridine est une base et que le $\mathrm{p}K_A$ du couple acide-base associé est voisin de 5.

Dans les conditions de nitration, la pyridine est protonée. Les intermédiaires de Wheland sont tous déstabilisés par la présence de deux charges positives. Le méta est le moins déstabilisé des trois car les deux charges ne sont jamais adjacentes dans les formules mésomères (en fait on peut considérer que dans le para et l'ortho, la formule mésomère avec les deux charges adjacentes n'a quasiment pas de poids statistique).

NOM PRÉNOM

4.f. En déduire le site préférentiel de substitution électrophile de la carboline.

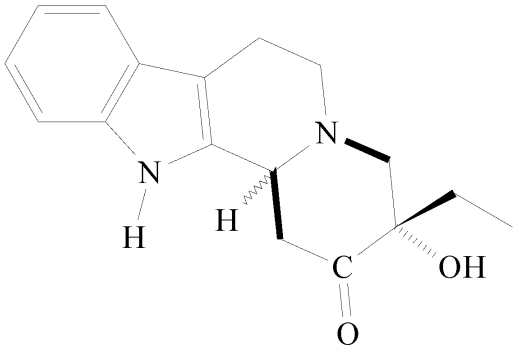
La carboline est protonée sur l'atome d'azote du cycle à 6 chaînons, mais pas sur celui du cycle à 6 chaînons. Le cycle de droite est donc désactivé, le cycle de gauche est activé par la présence du doublet de l'atome d'azote donc orientation en ortho et en para (moins d'empêchement stérique). La formule mésomère à poids statistique essentiel est représentée ci-dessous.



(6')

5.

5.a. Sur le schéma, indiquer (en gras, ou en en couleur) les liaisons créées lors de la formation de **(7)**.



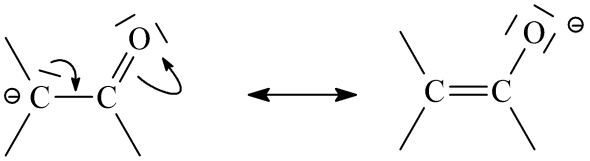
5.b. Précisez les sites nucléophiles et électrophiles des composés **(5)** et **(6)**, en justifiant votre réponse.

Les sites électrophiles de (5) sont les atomes de carbone de l'époxyde et du groupe carbonyle. Les sites nucléophiles de (6) sont l'atome d'azote du cycle à 6 chaînons et la double liaison $C=N$.

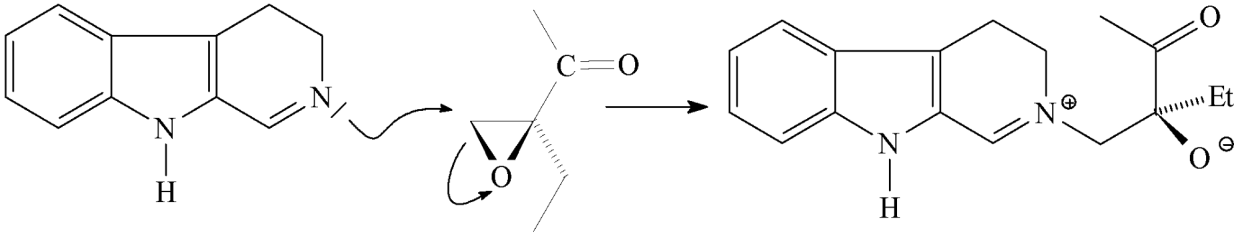
NOM PRÉNOM

5.c. Le composé **(5)** présente sur l'atome de carbone 1 un atome d'hydrogène relativement acide (le pK_A du couple acide-base associé est voisin de 20). Justifiez cette observation.

La base conjuguée (énolate) possède des électrons délocalisés (à condition qu'il n'y ait pas d'empêchement stérique à la planéïté).

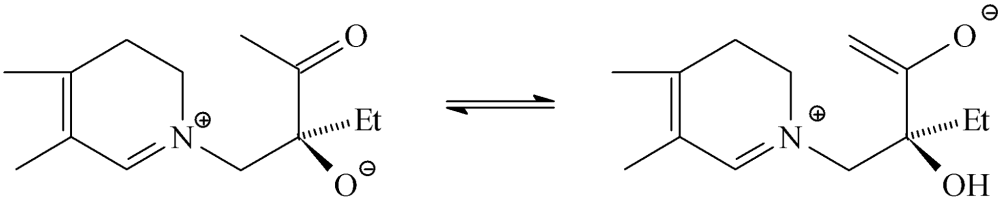


5.d. La réaction commence vraisemblablement par une addition nucléophile de **(6)** sur le meilleur site électrophile de **(5)**. Écrivez la structure de l'intermédiaire réactionnel **(A)** ainsi obtenu, en faisant figurer les transferts électroniques par des flèches.



NB : la configuration du centre asymétrique reste inchangée.

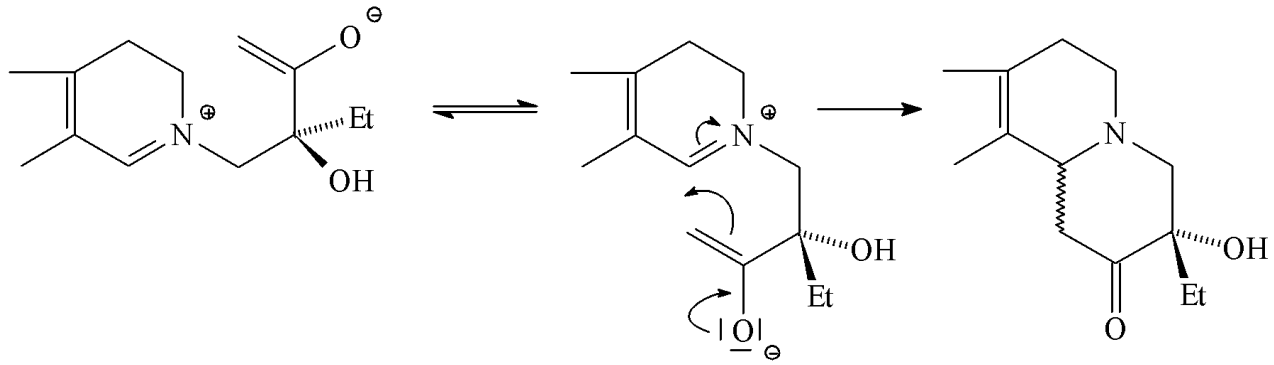
5.e. L'intermédiaire **(A)** subit une réaction acide-base interne ou *prototropie* pour conduire à l'intermédiaire **(B)**. Compte tenu des réponses précédentes, donnez la structure de **(B)**.



NOM PRÉNOM

5.f. La cyclisation de **(B)** conduit à **(7)**. Représentez les transferts électroniques lors de cette évolution et justifiez la formation de deux stéréoisomères **(7a)** et **(7b)** uniquement. Quelle est la relation de stéréoisomérie qui les lie ?

Le nouveau centre asymétrique est créé sous les deux configurations possibles. Le premier reste inchangé, il se forme donc deux diastéréoisomères en proportions différentes (induction asymétrique).



La configuration du nouveau centre asymétrique formé n'est pas définie sur le schéma.

Problème 3 : étude de quelques complexes métalliques

I. Synthèse de molécules exotiques

1. L'orthophénanthroline donne avec les ions Fe(II) un complexe stable $Fe(ophen)_3^{2+}$.

- Quelle est la couleur de ce complexe ?

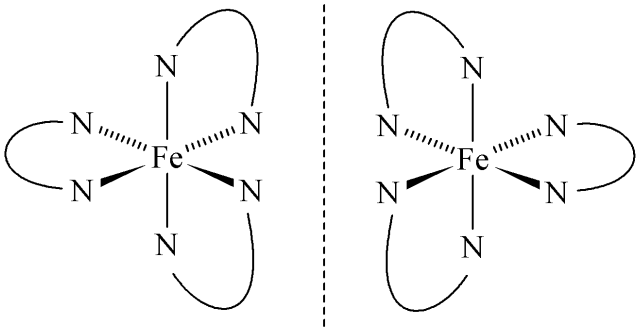
couleur rouge (ferroïne)

- Connaissez-vous une utilisation de ce complexe ?

Indicateur rédox (rouge sous la forme II, bleu sous la forme III)

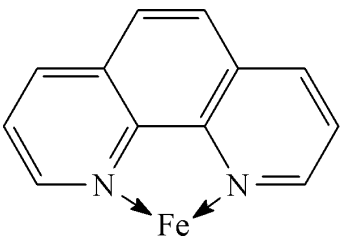
- Donner sa structure tridimensionnelle. Est-il chiral ? Justifiez la réponse.

Complexe chiral, à structure octaédrique, non superposable à son image spéculaire.

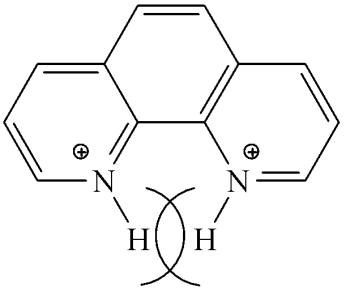


NOM PRÉNOM

2. *ophen* est un ligand *bidente* (on dit aussi, à tort, *bidentate*). En revanche, *ophen* se comporte en solution aqueuse comme une monobase. Comment peut-on rendre compte de cette différence de comportements ?



pas de problème d'encombrement



problème d'encombrement

On peut évoquer aussi une liaison hydrogène intramoléculaire dans le monoacide, stabilisant cette entité.

3. Dans un solvant approprié, le complexe $Cu(CH_3CN)_4^+$ est mise en présence de *dap*. Il se forme un nouveau complexe **(1)** de formule $Cu(dap)_2^+$.

3.a. Quel est l'atome de l'éthanenitrile CH_3CN qui est lié au cuivre dans le complexe initial?

C'est l'atome d'azote, porteur d'un doublet dans la formule de l'éthanenitrile.

3.b. Justifier de façon qualitative que le complexe **(1)** est de type tétraédrique plutôt que plan-carré. Représenter dans l'espace le complexe. Est-il chiral ?

Il est impossible de placer les deux groupes phényle dans le même plan (empêchement stérique). Le complexe est donc sous forme tétraédrique, où l'encombrement est plus faible (les ligands sont plus éloignés).

Chiralité ?? Pas évident. Je pense que oui…

NOM PRÉNOM

4. En solution dans le *N*,*N*-diméthylformamide, solvant dipolaire aprotique, le complexe **(1)** est traité par du carbonate de césium en excès.

4.a. Écrire l'équation bilan de la réaction de l'ion carbonate sur le phénol.

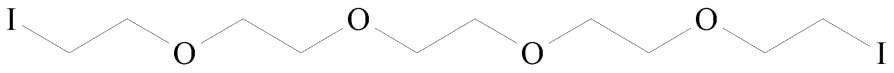
$$Ph-OH + CO_3^{2-} \rightarrow PhO^- + HCO_3^-$$

Justification par diagramme de force acide

4.b. Écrire la formule développée du produit **(2)** obtenu dans cette réaction.

Le même que précédemment avec PhOH remplacé par PhO^-

5. À la solution obtenue, on ajoute le composé **(3)** représenté ci-dessous.



(3)

5.a. Quelle réaction peut avoir lieu ? Quelle en est la nature et le mécanisme probable ?

SN2 entre le groupe phénolate et le dérivé iodé primaire (réaction de Williamson)

Réaction bimoléculaire car primaire peu encombré, bon groupe partant, bon nucléophile, solvant dipolaire aprotique

5.b. Montrer par un schéma **clair** qu'il peut se former un composé (4) renfermant deux anneaux entrelacés.

Il y a deux sites réactionnels par réactif donc une réaction intramoléculaire de cyclisation est envisageable.

NOM PRÉNOM

5.c. Est-ce la seule possibilité de réaction ? Quelles conditions opératoires faut-il mettre en œuvre pour améliorer le rendement de la réaction ?

Autres possibilités : réactions intermoléculaires ou intramoléculaires donnant d'autres composés.

Pour favoriser la réaction intramoléculaire : diluer énormément ($r_{\text{int}ra} = kC$, $r_{\text{int}er} = kC^2$ *)*

5.d. Pourquoi a-t-on utilisé un carbonate et non de l'hydroxyde de sodium ?

L'ion hydroxyde est nucléophile et peut réagir sur l'iodé.

Un milieu trop basique aurait pu favoriser la précipitation de l'oxyde Cu_2O .

6. La dernière étape de la synthèse consiste à enlever l'ion Cu(I) qui a servi de support à la formation du caténane. Pour cela, on ajoute un complexant très efficace des ions cuivre(I).

6.a. Proposer un exemple d'un tel complexant.

NH_3 *ou* CN^- *(ce dernier a été choisi expérimentalement).*

6.b. Quelle grandeur physique est affectée par la présence de l'ion cuivre(I) lors de la synthèse du caténane ? Connaissez-vous un autre exemple où un tel facteur est mis en jeu ?

C'est l'entropie d'activation, qui intervient dans la catalyse enzymatique ou dans la fermeture des époxydes à partir des chlorhydrines.

NOM PRÉNOM

II. Étude structurale d'un complexe du cuivre(II)

1. Donner les structures électroniques les plus probables de l'atome de cuivre, de l'ion Cu^+ et de l'ion Cu^{2+}.

Cu : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

Cu^+ : $4s^0 3d^{10}$

Cu^{2+} : $4s^0 3d^9$

2. Considérons un ion Cu(II) dans un environnement octaédrique régulier.

2.a. Comment pouvez-vous, qualitativement, rendre compte de la levée partielle de dégénérescence des niveaux $3d$?

Les ligands sont dirigés selon les axes de coordonnées. Les orbitales (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$) dont les lobes de forte probabilité de présence sont plus déstabilisées que les autres (faire schémas).

2.b. Justifier les valeurs relatives de stabilisation et de déstabilisation des niveaux. On appelle Δ_o l'écart entre les niveaux énergétiques (voir figure).

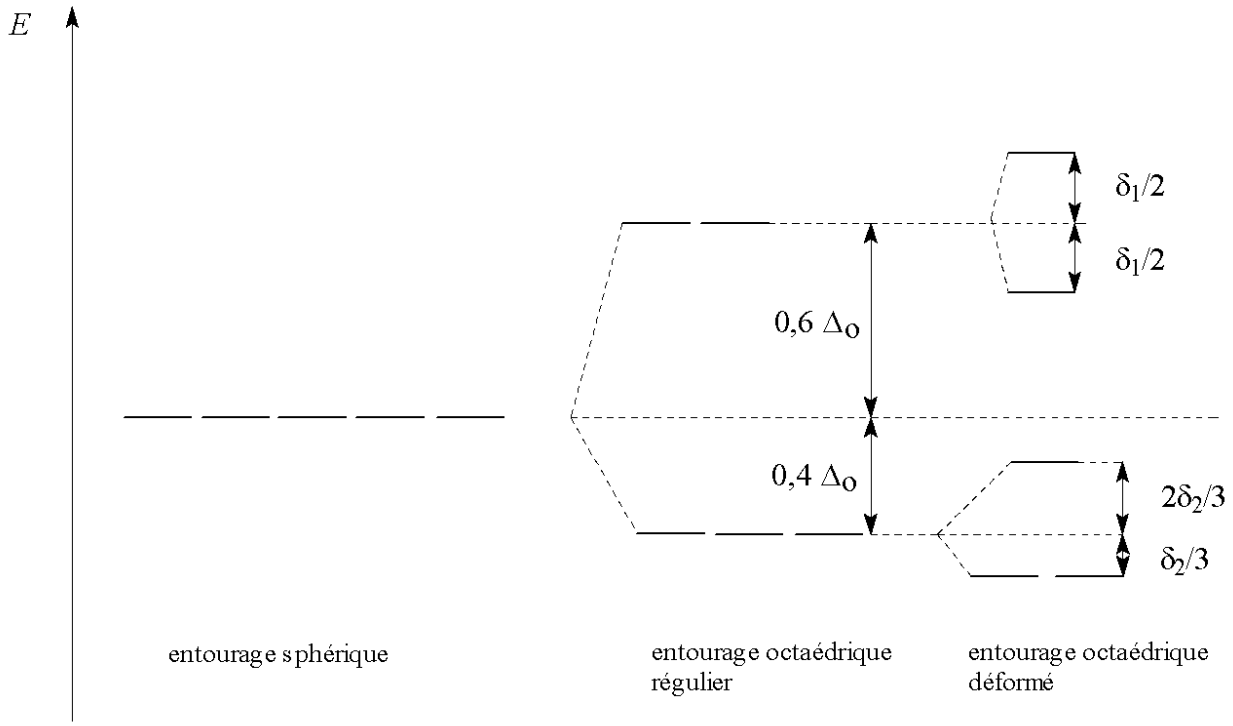
Le barycentre des niveaux énergétiques est maintenu, donc :

$2x\Delta_o - 3y \cdot \Delta_o = 0$ *avec* $x + y = 1$

On en déduit $x = 3/5$ *et* $y = 2/5$

NOM PRÉNOM

2.c. Sur le diagramme énergétique, représenter le remplissage électronique des niveaux. Le complexe est-il diamagnétique ou paramagnétique ? Justifier la réponse.



Le complexe est faiblement paramagnétique (1 seul électron non apparié)

3. On appelle W l'énergie d'appariement des électrons sur un même niveau. Exprimer en fonction de Δ_o et de W la différence d'énergie des électrons *d* entre l'état initial (où la dégénérescence n'est pas intervenue) et l'état final (le complexe à symétrie octaédrique). Comment appelle-t-on usuellement cette différence d'énergie ?

$$W_{él})_{sph} = 4W$$

$$W_{él})_{octa} = 4W - 6 \times 0{,}4\ \Delta_o + 3 \times 0{,}6\ \Delta_o$$

$$\Delta W = -0{,}6 \cdot \Delta_o$$

C'est l'ESCC (énergie de stabilisation du champ cristallin)

NOM	PRÉNOM

4.

4.a. Donner les noms en nomenclature systématique des deux complexes :

$Cu(NH_3)_6^{2+}$: hexaamminecuivre(II)

$Cu(NO_2)_6^{4-}$: hexanitritocuprate(II)

4.b. Montrer que la distorsion de l'octaèdre de coordination conduit à une diminution de l'énergie des électrons *d*. Que peut-on en déduire ?

Répartition des électrons sur les niveaux : voir page précédente.

Pour les électrons des niveaux inférieurs, il n'y a pas de changement. Pour ceux des niveaux supérieurs, il y a un gain d'énergie électronique de $-\delta_1/2$

Il y a donc un gain global de stabilité donc l'effet Jahn Teller de distorsion est visible.

5. Les énergies de dédoublement partiel des niveaux δ_1 et δ_2 sont toujours inférieures à l'énergie *W* d'appariement des électrons. On se place dans le cas où *W* est inférieur à Δ_o.

5.a. Pour quel(s) nombre(s) d'électron(s) *d* peut-on observer l'effet *Jahn-Teller* ?

5.b. Connaissez-vous des éléments de transition de la première série possédant ce nombre d'électrons *d* ?

Cuivre

NOM PRÉNOM

Problème 4 : étude de solutions tampon de pH

I. Préparation

q 1. **L'acide éthanoïque est noté AcOH. À la température considérée, le pK_A du couple $AcOH/AcO^-$ est égal à 4,7. On prépare une solution (S) de volume $V = 500$ mL en mélangeant à la quantité nécessaire d'eau 0,100 mol d'acide éthanoïque et 0,150 mol d'éthanoate de sodium NaOAc .**

1.a. Déterminer la composition finale de la solution.

Dans cette solution, la réaction privilégiée est :

RP : $AcO^- + AcOH = AcOH + AcO^-$

Cette réaction ne modifie pas la composition du système.

Les réactions « suivantes » sont de constante inférieure à 1 :

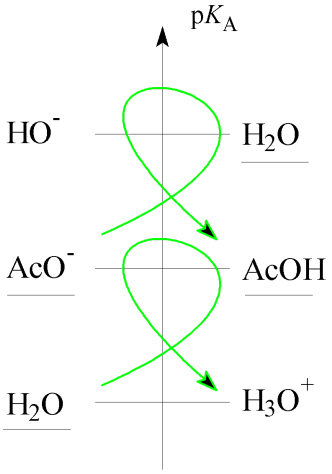
RPS1 : $AcOH + H_2O = AcO^- + H_3O^+$

$K° = 10^{-4,7}$

RPS2 : $AcO^- + H_2O = AcOH + HO^-$

$K° = 10^{-9,3}$

Dans un premier temps, on néglige leur contribution, ce qui fait que la composition finale du système est identique à sa composition initiale.



1.b. Calculer la valeur du pH de cette solution.

Le pH de la solution est donné par l'application de la formule : $pH = pK_A + \log \frac{c_{AcO^-}}{c_{AcOH}}$

□ *Application numérique :* $pH = 4,88$

Il reste à contrôler la validité du raisonnement. Compte tenu de la valeur du pH, l'avancement de la réaction RPS1 est de $0,5 \times 10^{-4,88} \approx 0,65 \times 10^{-5}$ mol *. Cette quantité est négligeable devant les valeurs des quantités initiales et nous pouvons considérer que le raisonnement précédent ne comporte pas d'incohérence interne.*

q 2. **On dispose désormais pour préparer la solution (S) uniquement d'acide éthanoïque pur sous forme liquide et d'hydroxyde de sodium solide. Les données numériques sont les suivantes :**

NOM	PRÉNOM

Composé	AcOH	NaOH
Masse molaire (g/mol)	60,0	40,0
Masse volumique (kg/m^3)	1050	

2.a. Quelles sont les quantités de matière d'acide éthanoïque et d'hydroxyde de sodium à utiliser pour préparer 500 mL de solution (S) ?

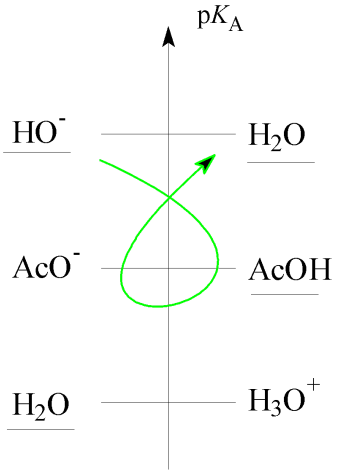
Nous devons disposer en tout de $0{,}150 + 0{,}100 = 0{,}250$ mol *d'acide éthanoïque.*

La réaction mise en jeu lors de la préparation est :

$$AcOH + HO^- = AcO^- + H_2O$$

$$K° = 10^{9,3}$$

Cette réaction quantitative épuise le réactif limitant qui est l'hydroxyde de sodium. Pour obtenir $0{,}150$ mol *d'acétate il faut donc utiliser la même quantité d'hydroxyde de sodium.*



2.b. Décrire pas à pas la méthode utilisée pour obtenir cette solution. On précisera notamment la verrerie utilisée et les quantités (masses, volumes) mesurées.

Pour préparer la solution, on dissout dans environ 100 mL d'eau distillée contenue dans un erlen la quantité exacte d'acide éthanoïque, soit 15,0 g (il est plus précis de peser la masse que de mesurer un volume, surtout quand il n'est pas accessible à la pipette jaugée, ce qui est le cas puisqu'il vaut $14{,}29$ mL *). On dissout dans environ 100 mL d'eau distillée la quantité d'hydroxyde de sodium (soit* $6{,}00$ g *).On mélange les deux solutions, on transvase dans une fiole jaugée de 500 mL, on rince les deux erlen à l'eau distillée, récupère les eaux de rinçage dans la fiole et complète au trait de jauge, puis homogénéïse.*

II. Propriétés générales des solutions tampon

q 1. **On considère une solution tampon obtenue à l'aide d'acide HA et de sa base conjuguée** Na^+, A^- **. Soit** C **la concentration totale du tampon :** $C = C_{HA} + C_{A^-}$ **. On pose** $C_{HA} = xC$ **.**

1.a. Exprimer les concentrations C_{HA} et C_{A^-} en fonction de C, du pH de la solution et du pK_A du couple AH/A^-.

NOM PRÉNOM

On traduit l'état d'équilibre par la relation :

$$K_A = \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} h$$

Compte tenu de la relation $C = C_{HA} + C_{A^-}$ *nous avons :*

$$C_{HA} = C\frac{1}{1 + K_A/h} \qquad C_{A^-} = C\frac{1}{1 + h/K_A}$$

1.b. Application numérique : calculer les valeurs des concentrations C_{HA} et C_{A^-} pour une solution tampon de pH = 5. La concentration totale du tampon est $C = 0{,}40\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le pK_A du couple AH/A^- est pris égal à 4,7.

$$C_{HA} = 0{,}13\ \text{mol/L} \qquad C_{A^-} = 0{,}27\ \text{mol/L}$$

q 2. **À un volume *V* de la solution précédente (question II.1.), on ajoute sans variation de volume, une petite quantité *n* d'acide nitrique. On suppose** $n < 0{,}1\,CV$ **.**

2.a. Donner les expressions des nouvelles concentrations des espèces dans la solution et donner l'expression du pH de la solution.

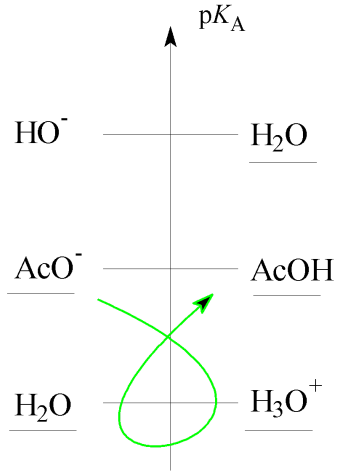
L'équation bilan de réaction est :

$$AcO^- + H_3O^+ = AcOH + H_2O$$

Cette réaction quantitative consomme le réactif limitant qui, par hypothèse, est l'acide nitrique.

Le bilan de matière (en concentrations) est alors le suivant :

	AcO^-	H_3O^+	AcOH
avant	C_{A^-}	n/V	c_{HA}
après	$C_{A^-} - n/V$	*0*	$C_{AH} + n/V$



Le pH est donné par la relation :

$$pH = pK_A + \log\frac{C_{A^-} - n/V}{C_{HA} + n/V}$$

NOM PRÉNOM

2.b. Application numérique : on prendra $V = 1{,}0\ \text{L}$ et $n = 0{,}010\ \text{mol}$

$$pH = 4{,}7 + \log\frac{0{,}26}{0{,}14} = 4{,}97$$

soit une variation de 0,03 unités de pH

2.c. Quelle aurait été la variation de pH observée si l'on avait ajouté cette quantité d'acide nitrique au même volume d'eau pure ? Conclure.

Dans l'eau, le pH serait passé à 2 (la concentration en ions hydrogène vaut $0{,}010\ \text{mol/L}$) soit une variation de 5 unités de pH. La solution tampon est donc un bon « amortisseur » de variation (0,03 unités de pH).

q 3. **La *capacité tampon* de la solution se mesure par la valeur de la quantité de matière d'acide fort (ou de base forte) à ajouter à un volume d'un litre de la solution pour faire diminuer (ou augmenter) son pH d'une unité. Cette grandeur notée τ peut être déterminée directement en utilisant les résultats de la question précédente, mais il est d'usage de la calculer par une méthode différentielle. Pour cela, on pose $n = CV\,\mathrm{d}x$ (les notations sont définies aux questions précédentes) et, en utilisant la relation qui lie le pH de la solution tampon à *x*, on définit la *capacité tampon* par la relation :**

$$\tau = CV\left|\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d(pH)}}\right|$$

3.a. En déduire l'expression de la *capacité tampon* en fonction de la valeur de x et des caractéristiques de la solution.

On a immédiatement $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{A} + \log\dfrac{1-x}{x}$

On dérive par rapport à x ce qui donne la relation :

$$\frac{dpH}{dx} = \frac{1}{\ln(10)}\left(\frac{-1}{1-x} - \frac{1}{x}\right) = \frac{1}{\ln(10)}\frac{-1}{x(1-x)}$$

On en déduit l'expression de la capacité tampon sous la forme :

$$\tau = CV\left|\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d(pH)}}\right| = \ln(10)CV\,x(1-x)$$

NOM PRÉNOM

3.b. Application numérique pour la solution de la question II.1.b.

3.c. Montrer que la capacité tampon de la solution est maximale pour $x = 0{,}5$. Quelle est la valeur maximale de τ ?

La fonction $x \to f(x) = x(1-x)$ *est maximale pour* $x = 0{,}5$.

La valeur maximale de τ *est :* $\tau_{max} = \frac{\ln(10)}{4} CV$

q 4. **On dilue *p* fois la solution tampon de la question II.1.2.**

4.a. Expliquer qualitativement pourquoi on ne note quasiment aucune variation du pH de la solution lorsque la dilution est raisonnable.

Si on divise toutes les quantités de matière par 10, par exemple, l'avancement de la réaction RPS1 (cf question I.1) reste négligeable devant les quantités apportées donc le pH ne varie pas.

4.b. Quelle est l'évolution du pH de la solution si $p \to \infty$? Vers quelle répartition qualitative des espèces HA et A^- tend-on ?

Si $p \to \infty$ *, le pH de la solution tend vers celui de l'eau pure, soit vers 7. Dans ces condition, le diagramme de prédominance des espèces HA et* A^- *montre que seul subsiste l'espèce* A^- *. L'acide HA s'est donc comporté en acide fort et la base* A^- *en base infiniment faible, ce qui est*

NOM PRÉNOM

compréhensible puisque le pK_A *du couple est inférieur à 7, alors que la constante de la réaction illustrant le caractère basique de* A^- *est nettement inférieure à* 10^{-7} *(elle vaut* $K°_{RPS2} = 10^{-9,3}$*).*

III. Application : régulation du pH du sang

q 1. **Démontrer le résultat suivant : au voisinage du** pK_A **du couple acide base** HA/A^- **, la concentration en ions** A^- **dans une solution contenant HA et NaA s'exprime par la relation suivante :**

$$C_{A^-} = \frac{1}{2}C + \frac{4}{\ln 10}C(\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A)$$

Pour cela, on assimilera la courbe de dosage par l'hydroxyde de sodium de l'acide faible HA de concentration molaire *C* à sa tangente au point $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$.

On reprend l'équation $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log\frac{1-x}{x}$ *qui donne le pH de la solution en fonction de* x.

La dérivée de cette fonction est : $\frac{dpH}{dx} = \frac{1}{\ln(10)}\left(\frac{-1}{1-x} - \frac{1}{x}\right) = \frac{1}{\ln(10)}\frac{-1}{x(1-x)}$

En $x = 0,5$ *:* $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$ *et* $\frac{dpH}{dx} = \frac{1}{\ln(10)}\frac{-1}{x(1-x)} = -\frac{4}{\ln(10)}$

La tangente à la courbe $pH = f(x)$ *a pour équation, au point* $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$ *:*

$Y - pK_A = -\frac{4}{\ln(10)}(x - 0,5)$ *soit* $x = 0,5 - \frac{\ln(10)}{4}(Y - \mathrm{p}K_A)$

HUMMM.....

On en déduit, en assimilant la courbe $pH = f(x)$ *avec sa tangente (approximation d'Henderson) et en tenant compte de la relation* $c_{A^-} = c(1-x)$ *:*

$c_{A^-} = \frac{c}{2} + c\frac{\ln(10)}{4}(\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A)$

HUMMM.....

q 2. **En exprimant l'électroneutralité du sang modélisé, montrer que l'on peut écrire la relation suivante :**

NOM PRÉNOM

$$C_{HCO_3^-} = -m\ \mathrm{pH} + n$$

L'électroneutralité du sang modélisé se traduit par la relation suivante :

$$c_{HCO_3^-} + c_{X^-} + c_{HO^-} + c_{A^-} = c_{C^+} + c_{H^+(aq)}$$

Nous y négligeons les concentrations des ions hydroxyde et hydrogène, de l'ordre de $10^{-7}\ \mathrm{mol/L}$ *et nous obtenons, compte tenu de la relation approchée donnant la concentration en ions* A^- *:*

$$c_{HCO_3^-} = c_{C^+} - \frac{1}{2}c - \frac{\ln(10)}{4}c(\mathrm{pH} - \mathrm{p}K_A)$$

Cette relation est bien de la forme $C_{HCO_3^-} = -m\ \mathrm{pH} + n$ *avec* $m = \frac{\ln(10)}{4}c$ *et* $n = c_{C^+} - \frac{1}{2}c + c\frac{\ln(10)}{4}\ \mathrm{p}K_A - c_{X^-}$

Montrer que *n* varie s'il y a une modification de la concentration des ions inertes du sang et que *n* ne varie pas si le seul phénomène intervenant est une dissolution de dioxyde de carbone dans le sang.

Il est clair que n varie s'il y a une modification de la concentration des ions inertes du sang et que n ne varie pas si le seul phénomène intervenant est une dissolution de dioxyde de carbone dans le sang, ne modifiant pas les valeurs des concentrations en ions inerte ni les valeurs de C et du $\mathrm{p}K_A$ *du couple* HA/A^-.

q 3.

Dans une solution aqueuse en équilibre avec une atmosphère de dioxyde de carbone, exprimer la concentration $C_{HCO_3^-}$ des ions hydrogénocarbonate en fonction du pH, des constantes d'équilibre et de la pression partielle en dioxyde de carbone.

On exprime la concentration en ions hydrogénocarbonate en fonction de h *et de la pression en dioxyde de carbone :*

$$c_{HCO_3^-} = \frac{c_{CO_2}}{h}K_A(CO_2) \quad \textit{soit} \quad c_{HCO_3^-} = \frac{c^\circ}{h}K_A(CO_2)K^\circ_{diss}\frac{p_{CO_2}}{p^\circ}$$

q 4.

4.a. Chez le sujet normal, la pression partielle en dioxyde de carbone est égale à $5{,}33\times10^3$ Pa et le pH du sang vaut 7,4. Placer le point représentatif A sur le diagramme de Davenport.

NOM PRÉNOM

Le point représentatif A sur le diagramme de Davenport est déterminé par :

$p_2 = 5{,}33 \times 10^3$ Pa *— courbe (C2) et* $\mathrm{pH} = 7{,}4$ *, ce qui donne* $c_{HCO_3^-} = 0{,}0190$ mol/L

4.b. Un malade en acidose métabolique (c'est-à-dire que la baisse du pH par rapport à la normale est due à un dysfonctionnement métabolique ayant pour autre conséquence une modification des ions inertes du sang) a un pH sanguin égal à 7,3 avec une pression partielle en dioxyde de carbone égale à $4{,}00 \times 10^3$ Pa . Placer le point correspondant B sur le diagramme de Davenport.

Le point représentatif B sur le diagramme de Davenport est déterminé par :

$p_2 = 4{,}00 \times 10^3$ Pa *— courbe (C1) et* $\mathrm{pH} = 7{,}3$ *, ce qui donne* $c_{HCO_3^-} = 0{,}0113$ mol/L

4.c. Sachant que la droite d'équilibration du dioxyde de carbone pour un organisme normal coupe l'isobare $1{,}06 \times 10^4$ Pa en un point d'abscisse $\mathrm{pH} = 7{,}2$, calculer la valeur du coefficient directeur de cette droite et la représenter sur le diagramme de Davenport.

la valeur du coefficient directeur de cette droite (AC) est :

$$\alpha / \mathrm{mol \cdot L^{-1}} = \frac{0{,}0190 - 0{,}0239}{7{,}4 - 7{,}2} = -0{,}245$$

q 5. **En supposant que chez le malade, le retour du pH à la valeur 7,4 se déroule par un mécanisme purement respiratoire, quelles seraient alors les valeurs de la concentration sanguine en ions hydrogénocarbonate et de la pression partielle de dioxyde de carbone ?**

Chez le malade, le retour du pH à la valeur 7,4 se déroule par un mécanisme purement respiratoire, donc les ions inertes du sang ne changent pas de concentration par rapport à l'état du point B. Les droites d'équilibration sont toutes parallèles (même coefficient m) donc on trace la parallèle à (AC) passant par B et on cherche l'intersection avec la droite verticale $\mathrm{pH} = 7{,}4$ *. On lit alors sur le diagramme l'ordonnée du point, donc la valeur de la concentration en ions hydrogénocarbonate et on en déduit la valeur de la pression de dioxyde de carbone par l'équation de la question III.3.*