

SESSION DE 1999
Groupes D /S (Ulm) - Physique-Chimie (Lyon)

ÉPREUVE DE CHIMIE

Sujet commun ENS : Ulm et Lyon

DURÉE : 5 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé

Introduction

Les échanges formels d'ions dérivés de l'hydrogène sont au cœur de nombreux processus importants, tant en biologie qu'en chimie, dans des réactions d'oxydo-réduction ou des réactions acido-basiques. L'objectif de ce problème est de mettre en évidence un mécanisme de transfert de proton dans l'eau, d'étudier ces réactions dans des solvants organiques et d'appliquer ces résultats à des synthèses organiques.

Les parties A, B et C sont indépendantes et pourront être abordées dans l'ordre choisi par le candidat. La numérotation des tableaux, figures, équations et molécules est indépendante dans chaque partie. Il est recommandé de lire l'intégralité de l'énoncé avant de commencer.

Valeurs numériques et symboles utilisés dans le texte

Nombre d'Avogadro	: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	: $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Charge élémentaire	: $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Faraday	: $F = e N_A = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide	: $4\pi\epsilon_0 = 1,113 \cdot 10^{-10} \text{ J}^{-1}.\text{C}^2.\text{m}^{-1}$

A Milieux hyper-basiques

Les enzymes permettent de réaliser en milieu aqueux et à une température modérée une large gamme de réactions dites « classiques » de la chimie organique. Dans le cas des réactions acido-basiques menées au laboratoire, on a cependant souvent recours à des milieux dits « hyper-basiques », incompatibles avec des milieux biologiques. Cette partie a pour but d'évaluer la basicité de ces milieux, et est suivie d'une application à la synthèse organique.

1 Généralités

1-1 Donner des exemples de milieux très basiques.

1-2 Écrire le bilan de la réaction entre deux couples acido-basiques quelconques. Exprimer la constante de cet équilibre en fonction des concentrations et des coefficients d'activité des différentes espèces d'une part, et des constantes d'acidités des couples correspondants d'autre part.

1-3 Cas de l'eau

1-3-1 Discuter brièvement des propriétés physiques de ce solvant en précisant son rôle dans les différentes étapes de la dissolution d'un composé ionique. Quelles sont les limites naturelles imposées par le solvant sur les valeurs extrêmes des pK_A ? Comment s'appelle ce phénomène ?

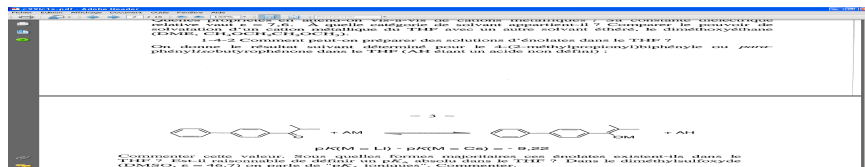
1-3-2 On suppose le pK_A d'un couple acido-basique particulier connu avec précision. Comment peut-on déterminer le pK_A d'un autre couple ? Quels paramètres doit-on déterminer pour cela ? Comment se simplifient-ils dans l'approximation des solutions diluées ?

1-4 Cas d'un solvant apolaire aprotique : le THF

1-4-1 Le tétrahydrofurane ou THF, de formule brute C_4H_8O , est un solvant étheré largement utilisé en chimie organométallique. Quelle en est la formule semi-développée ? Quelles propriétés en attend-on vis-à-vis de cations métalliques ? Sa constante diélectrique relative vaut $\epsilon = 7,6$. À quelle catégorie de solvant appartient-il ? Comparer le pouvoir de solvation d'un cation métallique du THF avec un autre solvant étheré, le diméthoxyéthane (DME, $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$).

1-4-2 Comment peut-on préparer des solutions d'énolates dans le THF ?

On donne le résultat suivant déterminé pour le 4-(2-méthylpropionyl)biphényle ou *paraphényl*isobutyrophénone dans le THF (AH étant un acide non défini) :



$$pK(M = Li) - pK(M = Cs) = - 9,22$$

Commenter cette valeur. Sous quelles formes majoritaires ces énolates existent-ils dans le THF ? Est-il raisonnable de définir un pK_A absolu dans le THF ? Dans le diméthylsulfoxyde (DMSO, $\epsilon = 46,7$) on parle de "p K_A ioniques". Commenter.

Par la suite, un couple acido-basique dans le THF sera caractérisé par une constante pK_{PI} , l'indice "PI" signifiant "paire d'ions".

2 Échelle des pK_{PI} dans le THF

Dans le THF, l'écart à l'idéalité n'est pas négligeable ; les méthodes usuelles d'évaluation de la basicité ne sont plus applicables.

2-1 Étude d'un équilibre acido-basique

2-1-1 Écrire la constante K_{12} de l'équilibre entre une espèce basique B_1M (organométallique ou énolate alcalin) et une espèce acide B_2H . Exprimer cette constante en fonction des iK_A et iK_D , respectivement constantes d'acidité du couple B_1H/B_1^- et de dissociation de B_1M . Montrer que pK_{12} peut se mettre sous la forme

$$pK_{12} = pQ_1 - pQ_2 + C_{12} = \Delta pQ_{12} + C_{12}$$

où Q_i sont des fonctions simples des concentrations des espèces du couple i (la différence entre les $\log_{10}$ de ces fonctions pour une paire de réactifs i et j est notée ΔpQ_{ij}). Préciser la nature du terme C_{12} .

2-1-2 Proposer une méthode pour déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. Ceci permet-il d'atteindre la constante de l'équilibre en question ?

2-1-3 La valeur de la fonction ΔpQ_{12a} pu être mesurée dans le DMSO en solution diluée. Compte tenu de la permittivité diélectrique relative du solvant, écrire la réaction prédominante. Dans ces conditions, vers quoi tend le terme C_{12} ? Avec quoi peut-on confondre ΔpQ_{12} ?

2-1-4 À quelle condition peut-on transférer les valeurs précédemment obtenues du DMSO au THF ? Quelle structure doit-on choisir pour l'anion ?

2-2 Indicateurs

2-2-1 Comparer les stabilités des carbanions butyle $C_4H_9^-$, cyclopentyle $C_5H_9^-$ et cyclopentadiényle $C_5H_5^-$. Justifier votre réponse.

Les pK_{PI} ont été déterminés pour les trois composés suivants avec Cs^+ pour contre-cation :

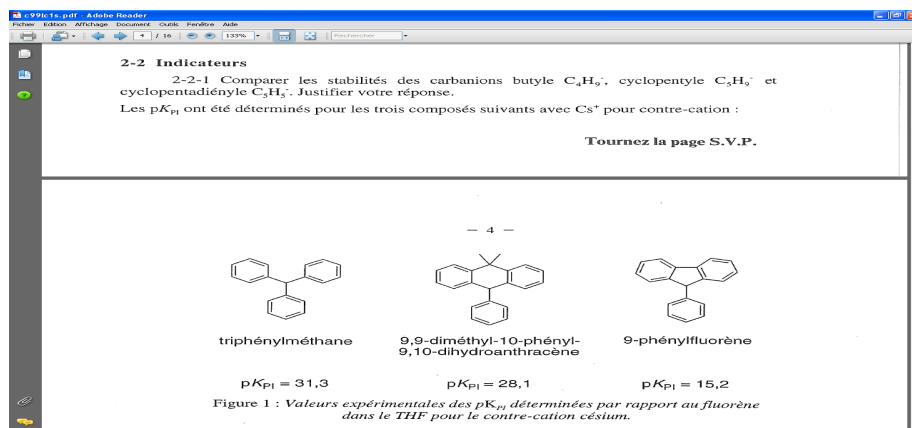


Figure 1 : Valeurs expérimentales des pK_{PI} déterminées par rapport au fluorène dans le THF pour le contre-cation césium.

Quelle est l'influence du groupe $C(CH_3)_2$ pour le second composé ? Justifier la valeur remarquable obtenue pour le 9-phénylfluorène. Lequel de ces carbanions sera le moins solvato ?

2-2-2 On admet que le pK_{PI} du fluorène est indépendant du solvant et se confond avec le pK_A ionique mesuré dans le DMSO. Que cela signifie-t-il d'un point de vue thermodynamique ?

2-2-3 Les trois hydrocarbures présentés au 2-2-1 sont incolores. Leurs solutions, agitées en présence d'hydrure de césium CsH sont intensément colorées tandis qu'un dégagement d'une quantité stœchiométrique d'hydrogène est observé.

2-2-3-1 Expliquer la réaction chimique qui a lieu ainsi que l'origine de la couleur. Pourquoi peut-on considérer ces hydrocarbures comme des indicateurs ?

2-2-3-2 On désire réaliser le dosage d'une solution de butyllithium de molarité inconnue dans un solvant apolaire aprotique. On dispose d'une solution d'alcool benzylique ($C_6H_5CH_2OH$) de molarité connue dans le THF et de triphénylméthane. Proposer une méthode expérimentale permettant de réaliser le dosage de la solution de lithien en explicitant les réactions successives mises en jeu. Est-il possible d'utiliser une burette graduée pour réaliser ce dosage ? Justifier votre réponse.

2-3 Construction d'une échelle de pK_{PI}

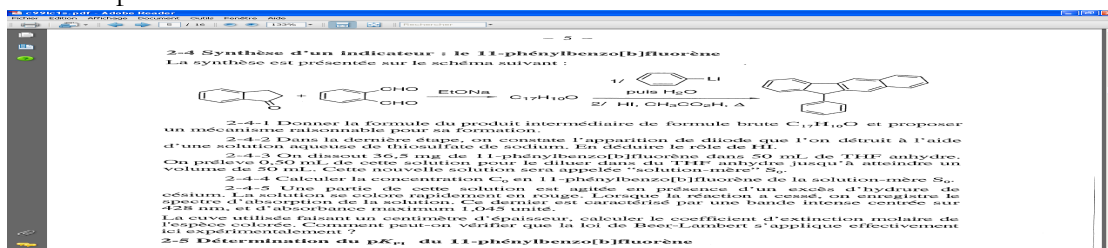
Pour cela on réalise la réaction suivante : on mélange une solution de concentration C_0 et de volume V_0 de l'indicateur InH de pK_{PI} inconnu avec une solution de concentration C_B et de volume V_B du sel de césium $In'Cs$ d'un indicateur $In'H$ dont le pK_{PI} a déjà été déterminé. On détermine spectrophotométriquement la concentration d'un des réactifs.

2-3-1 Écrire la réaction chimique qui a lieu entre InH et $In'Cs$. Exprimer la constante Q de l'équilibre ainsi réalisé en fonction des concentrations des différentes espèces (on posera x la concentration en $In'H$ à l'équilibre), puis pQ en fonction de ΔpK_{PI} .

2-3-2 Expérimentalement, on choisit $In'H$ selon deux critères : d'une part sa structure est proche de celle de InH et d'autre part, ΔpK_{PI} est petit. Justifier ces choix. Montrer comment l'échelle de pK_{PI} peut être finalement obtenue.

2-4 Synthèse d'un indicateur : le 11-phénylbenzo[b]fluorène

La synthèse est présentée sur le schéma suivant :



2-4-1 Donner la formule du produit intermédiaire de formule brute $C_{17}H_{10}O$ et proposer un mécanisme raisonnable pour sa formation.

2-4-2 Dans la dernière étape, on constate l'apparition de diiode que l'on détruit à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. En déduire le rôle de HI.

2-4-3 On dissout 36,5 mg de 11-phénylbenzo[b]fluorène dans 50 mL de THF anhydre. On prélève 0,50 mL de cette solution pour le diluer dans du THF anhydre jusqu'à atteindre un volume de 50 mL. Cette nouvelle solution sera appelée "solution-mère" S_0 .

2-4-4 Calculer la concentration C_0 en 11-phénylbenzo[b]fluorène de la solution-mère S_0 .

2-4-5 Une partie de cette solution est agitée en présence d'un excès d'hydrure de césium. La solution se colore rapidement en rouge. Lorsque la réaction a cessé, on enregistre le spectre d'absorption de la solution. Ce dernier est caractérisé par une bande intense centrée sur 428 nm, et d'absorbance maximum 1,045 unité.

La cuve utilisée faisant un centimètre d'épaisseur, calculer le coefficient d'extinction molaire de l'espèce colorée. Comment peut-on vérifier que la loi de Beer-Lambert s'applique effectivement ici expérimentalement ?

2-5 Détermination du pK_{PI} du 11-phénylbenzo[b]fluorène

Une solution $1,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ d'un autre benzofluorène, le benzo[c]fluorène est traitée à son tour par de l'hydrure de césium. Après filtration la solution S_1^B ainsi obtenue sert de réactif titrant pour le "dosage" du 11-phénylbenzo[b]fluorène.

Un volume de 5,0 mL de la solution S_0 est placé dans une cuve de spectrophotomètre d'un centimètre d'épaisseur. On ajoute à cet échantillon des volumes croissants v_B de la solution S_1^B . Après addition et agitation du contenu de la cuve, l'absorbance à 428 nm est mesurée à intervalles de temps réguliers puis finalement enregistrée lorsqu'aucune variation n'est plus détectable. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

v_B (en microlitres)	25	50	75	100	125	150	175	200
Absorbance	0,240	0,435	0,580	0,680	0,755	0,800	0,840	0,870

Tableau 1 : Évolution de l'absorbance de la solution S_0 à 428 nm au cours de l'addition de la solution S_1^B .

2-5-1 On désigne par PBF-H et par BF-H, respectivement le 11-phénylbenzo[b]fluorène, et le benzo[c]fluorène, ainsi que par PBF-Cs et BF-Cs leurs sels de césium. Ecrire la réaction chimique qui a lieu lors du mélange des solutions S_0 et S_1^B . Exprimer la constante de l'équilibre ainsi réalisé en fonction des concentrations des différentes espèces. (On posera x la concentration en benzo[c]fluorène BF-H à l'équilibre.)

2-5-2 Pourquoi la solution de benzo[c]fluorène est-elle aussi concentrée ?

2-5-3 Déterminer la valeur moyenne de la constante de l'équilibre étudié. Le pK_{PI} du benzo[c]fluorène vaut 19,47. En déduire celui du 11-phénylbenzo[b]fluorène.

2-6 Lorsqu'on s'intéresse à des composés très fortement basiques (pK_{PI} de l'ordre de 40), la méthode décrite ci-dessus n'est plus applicable : l'absorbance des solutions dans le THF ne se stabilise pas. En outre, on note l'apparition de l'énolate de l'éthanal ainsi que d'éthène en même proportion. Interpréter ce résultat.

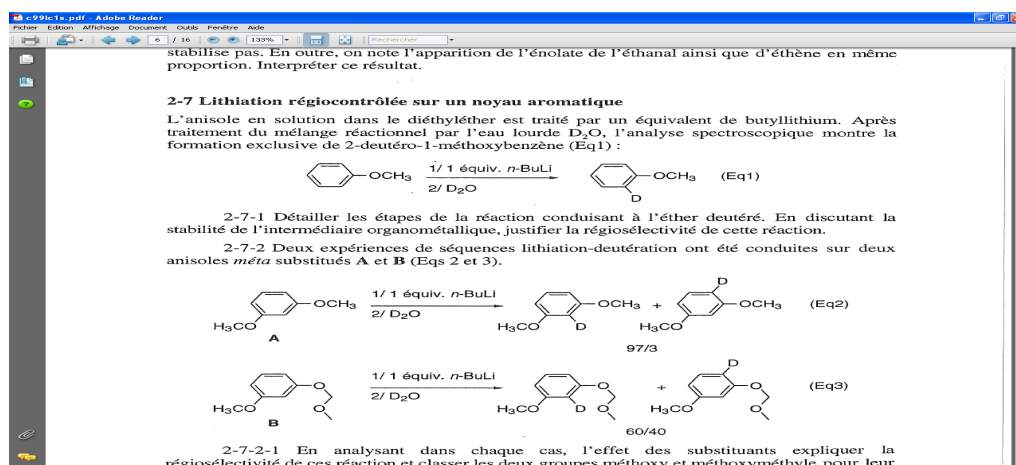
2-7 Lithiation régiocontrôlée sur un noyau aromatique

L'anisole en solution dans le diéthyléther est traité par un équivalent de butyllithium. Après traitement du mélange réactionnel par l'eau lourde D_2O , l'analyse spectroscopique montre la formation exclusive de 2-deutéro-1-méthoxybenzène (Eq1) :



2-7-1 Détailler les étapes de la réaction conduisant à l'éther deutéré. En discutant la stabilité de l'intermédiaire organométallique, justifier la régiosélectivité de cette réaction.

2-7-2 Deux expériences de séquences lithiation-deutération ont été conduites sur deux anisoles *méto* substitués A et B (Eqs 2 et 3).



2-7-2-1 En analysant dans chaque cas, l'effet des substituants expliquer la régiosélectivité de ces réactions et classer les deux groupes méthoxy et méthoxyméthyle pour leur pouvoir *ortho*-orienteur.

2-7-2-2 Proposer une explication pour justifier la différence de pouvoir *ortho*-orienteur entre ces deux groupes.

2-8 Application à la synthèse de l'Efavirenz

Ce concept de lithiation régiosélective sur un noyau aromatique est maintenant couramment utilisé en synthèse totale. L'Efavirenz est un inhibiteur non nucléosidique de la transcriptase inverse du VIH dont la synthèse industrielle fait intervenir une étape d'ortholithiation dirigée sur un cycle aromatique.

2-8-1 La première étape de cette synthèse consiste à faire réagir un équivalent de chlorure de 2,2-diméthylpropanoyle (chlorure de pivaloyl) sur un équivalent de 4-chloroaniline dans le toluène anhydre en présence de carbonate de sodium. Donner la structure du produit formé **I**. Quelle est la quantité théorique de carbonate à utiliser dans cette réaction ?

2-8-2 Quand le composé **I** en solution dans le THF est mis à réagir avec deux équivalents de butyllithium, deux réactions successives vont se produire pour conduire à un intermédiaire dilithié **II**. Détailler les étapes conduisant à **II** en précisant sa structure. Proposer une explication quant à la stabilité particulière de cet intermédiaire en le décrivant sous deux formes différentes envisageables.

2-8-3 L'intermédiaire **II** réagit sur un équivalent de trifluoroéthanoate d'éthyle pour conduire après hydrolyse à un nouveau composé **III** dont la fonction amide est ensuite hydrolysée par de l'acide chlorhydrique concentré pour donner après neutralisation **IV** de formule $C_8H_5ClF_3NO$.

2-8-3-1 Donner les formules de **III** et **IV** en précisant le mécanisme du passage **II** → **III**.

2-8-3-2 Serait-il possible d'envisager une autre voie de synthèse pour préparer **IV** à partir de **I** ?

2-8-4 La préparation du cyclopropyléthyne **VI** à partir du 5-chloropent-1-yne est décrite dans l'équation 4 :



Proposer un mécanisme pour cette réaction. Pourquoi est-il nécessaire d'utiliser deux équivalents de base ?

2-8-5 L'acétylénique **VI** réagit avec un équivalent de butyllithium dans le THF pour donner un intermédiaire **VII** qui est ensuite mis en présence d'un équivalent du dérivé de l'aniline **IV**. Donner le mécanisme de la réaction qui se produit entre les réactifs **VII** et **IV**. Donner la structure de **VIII** obtenu après hydrolyse acide.

2-8-6 La dernière étape de la synthèse de l'Efavirenz consiste à faire réagir **VIII** sur un équivalent de phosgène $O=CCl_2$ en présence de deux équivalents d'une amine tertiaire telle que la triéthylamine. Donner la structure de l'Efavirenz ($C_{14}H_9ClF_3NO_2$) en précisant les étapes des réactions qui conduisent à une cyclisation. Seul l'isomère (*S*) possède une activité biologique ; le représenter.

B Les isotopes de l'hydrogène en chimie organique

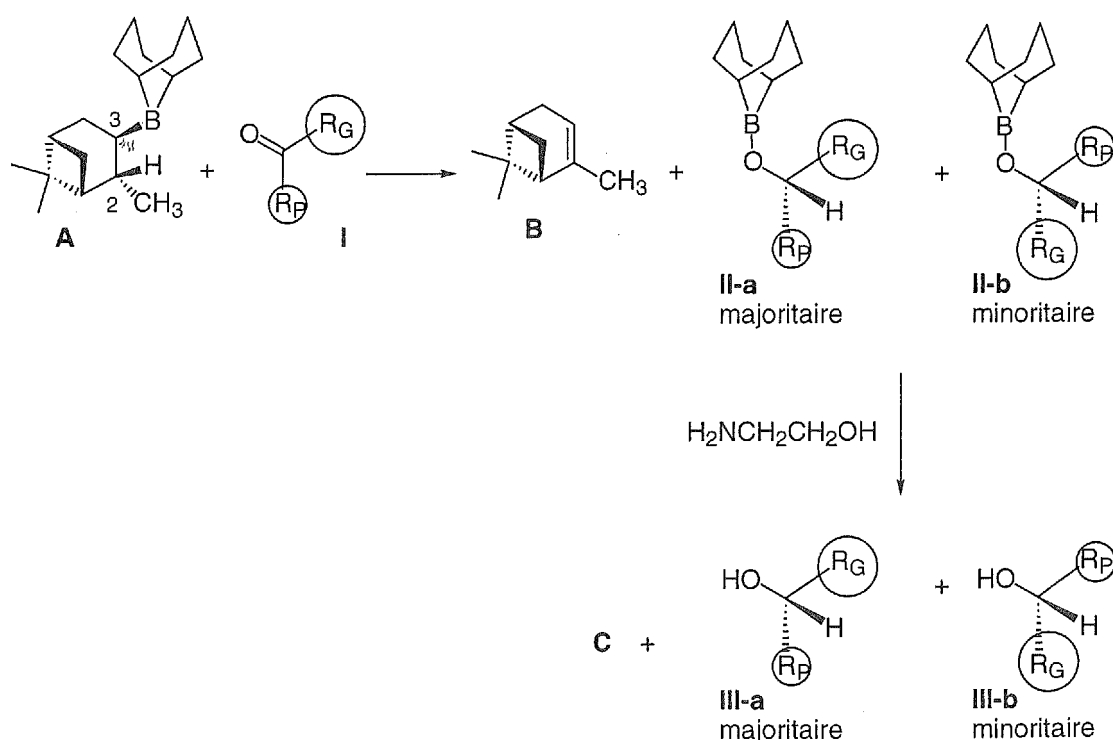
Les réactions de transferts formels de protons se rencontrent dans de nombreux processus biochimiques. Le marquage isotopique est l'un des outils les plus utilisés pour l'étude de ces mécanismes. Dans le cas de l'hydrogène, il est possible d'utiliser un isotope non radioactif, le deutérium (noté D ou ^2H) ou un isotope radioactif, le tritium (noté T ou ^3H). Le double marquage sur un groupe méthyle permet également l'introduction d'une propriété importante, la chiralité.

Dans la suite du problème, pour appliquer les règles de priorité Cahn, Ingold et Prelog dans le cas d'isotopes d'un même atome, l'échelle de priorité des substituants suivra celle des masses atomiques croissantes.

1 Synthèse de l'acide acétique chiral

1-1 Réduction énantiosélective par un borane chiral

Le schéma général de la réaction de réduction énantiosélective d'un dérivé carbonylé **I** par le (-)-Alpine borane **A** (ou *B*-isopinocampheyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane) est représenté ci-après :



La première étape de la synthèse consiste en un transfert formel d'hydrure du borane **A** sur la fonction carbonyle conduisant aux esters borés **II** avec libération d'un équivalent de (+)- α -pinène **B**. L'alcool **III** est ensuite libéré par réaction de **II** avec l'éthanolamine. Cette méthode permet de former majoritairement un des énantiomères de l'alcool **III** avec la configuration décrite ici (les groupes R_G et

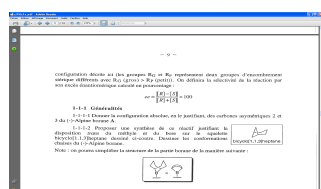
R_p représentent deux groupes d'encombrement stérique différents avec R_G (gros) > R_p (petit)). On définira la sélectivité de la réaction par son excès énantiomérique calculé en pourcentage :



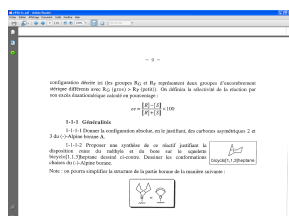
1-1-1 Généralités

1-1-1-1 Donner la configuration absolue, en le justifiant, des carbones asymétriques 2 et 3 du (-)-Alpine borane **A**.

1-1-1-2 Proposer une synthèse de ce réactif justifiant la disposition *trans* du méthyle et du bore sur le squelette bicyclo[1.1.3]heptane dessiné ci-contre. Dessiner les conformations chaises du (-)-Alpine borane.



Note : on pourra simplifier la structure de la partie borane de la manière suivante :

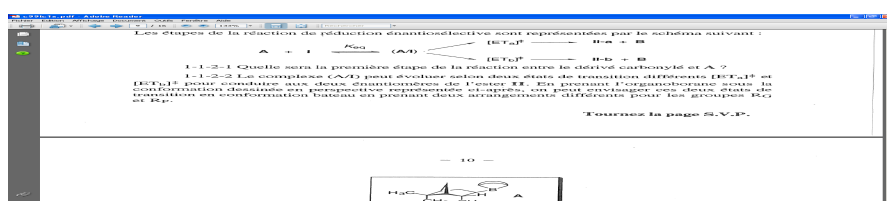


1-1-1-3 Proposer un mécanisme cyclique pour la réaction de transfert d'hydruure conduisant à **B** et **II**. Donner la structure du sous produit **C** obtenu lors de la réaction de **II** avec l'éthanolamine en justifiant le déplacement de la réaction vers le composé **C**.

1-1-1-4 Quels seraient les produits obtenus après oxydation du (-)-Alpine borane par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique (NaOH). Combien de stéréoisomères de configuration obtient-on pour chacun des composés formés ?

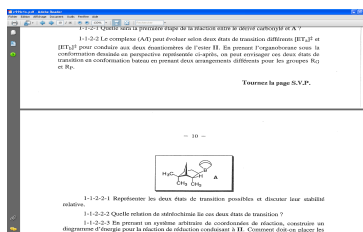
1-1-2 Mécanisme énantiosélectif

Les étapes de la réaction de réduction énantiosélective sont représentées par le schéma suivant :



1-1-2-1 Quelle sera la première étape de la réaction entre le dérivé carbonylé et **A** ?

1-1-2-2 Le complexe (**A/I**) peut évoluer selon deux états de transition différents $[ET_a]^\ddagger$ et $[ET_b]^\ddagger$ pour conduire aux deux énantiomères de l'ester **II**. En prenant l'organoborane sous la conformation dessinée en perspective représentée ci-après, on peut envisager ces deux états de transition en conformation bateau en prenant deux arrangements différents pour les groupes R_G et R_P .



1-1-2-2-1 Représenter les deux états de transition possibles et discuter leur stabilité relative.

1-1-2-2-2 Quelle relation de stéréochimie lie ces deux états de transition ?

1-1-2-2-3 En prenant un système arbitraire de coordonnées de réaction, construire un diagramme d'énergie pour la réaction de réduction conduisant à **II**. Comment doit-on placer les esters **II** l'un par rapport à l'autre ? La réaction de réduction est-elle placée sous contrôle cinétique ou thermodynamique ?

1-1-3 Paramètres électroniques

1-1-3-1 La réaction de réduction de quatre α -deutérobenzaldéhydes *para*-substitués (p -X-C₆H₄CD(=O)), X=H, NO₂, OCH₃, N(CH₃)₂) par le (-)-Alpine borane conduit aux alcools optiquement actifs correspondants. Écrire l'équation-bilan de la réaction en précisant la stéréochimie de l'énantiomère majoritaire formé.

1-1-3-2 La mesure de la constante apparente de vitesse de la réaction ainsi que de l'excès énantiomérique pour ces quatre aldéhydes permet de mettre en évidence un effet électronique. Le tableau 1 donne le rapport des constantes de vitesse apparentes de la réaction **A** + **I** → **II** (rapportées à l'aldéhyde non substitué X = H) et les différences d'énergies entre les états de transition $\Delta E_a = |E_a(a) - E_a(b)|$ à 298 K.

X	k_X/k_H	ΔE_a (kJ.mol ⁻¹)
H	1	11,4
N(CH ₃) ₂	0,17	4,4
NO ₂	2,3	17,1
OCH ₃	0,35	5,7

Tableau 1

1-1-3-2-1 Analyser l'effet des substituants sur les cinétiques de réaction pour les différents aldéhydes en justifiant votre réponse.

1-1-3-2-2 Calculer les excès énantiomériques obtenus pour quatre aldéhydes et analyser l'influence des substituants sur l'énantiosélectivité de la réaction en les classant en différentes catégories.

1-2 Application à la synthèse énantiosélective de l'acide acétique chiral

1-2-1 La première étape de cette synthèse consiste à faire réagir le tétradeutéroaluminate de

lithium LiAlD_4 sur le 3,5-diméthoxybenzoate de méthyle suivi d'une hydrolyse acide. Le composé

obtenu subit ensuite une oxydation ménagée par le complexe trioxyde de chrome/pyridine pour donner le composé **IV**. Écrire les équations-bilan conduisant au composé **IV**.

1-2-2 La réduction énantiosélective de **IV** par le (-)-Alpine borane conduit à l'alcool chiral **V**. Représenter l'alcool **V** en précisant la stéréochimie et la configuration absolue de l'énantiomère majoritaire obtenu. Que peut-on prévoir pour l'excès énantiomérique de la réaction ?

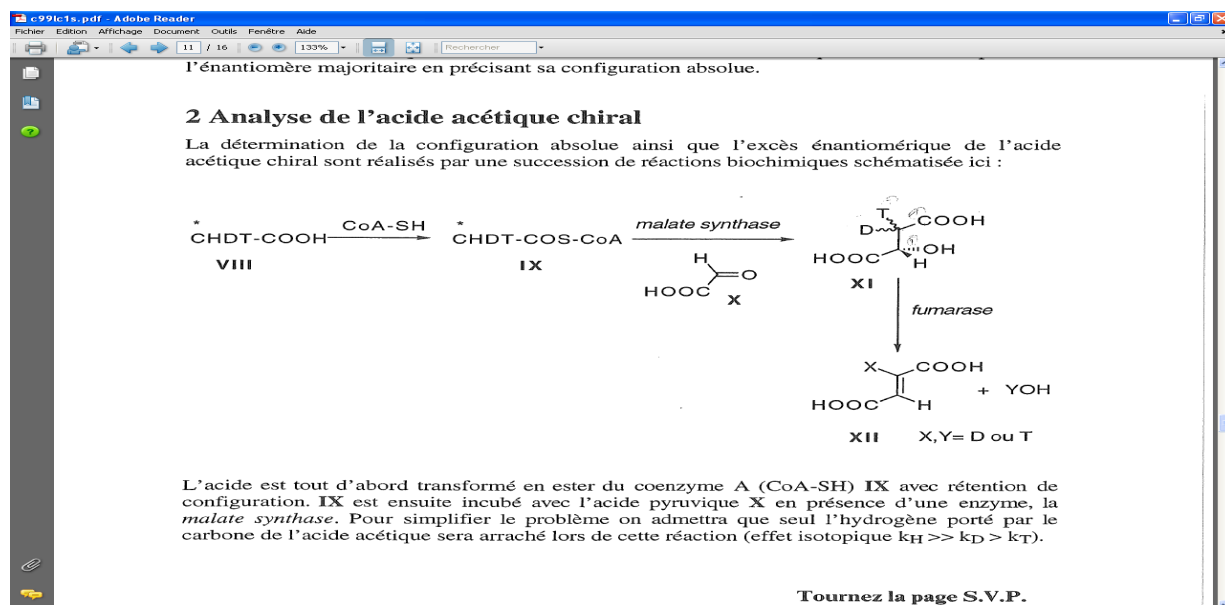
1-2-3 L'alcool **V** réagit avec un équivalent d'hydruure de sodium dans le THF puis avec un équivalent de chlorure de 4-toluènesulfonyl ($p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$). Donner la formule du composé **VI** obtenu en détaillant les mécanismes des deux étapes de la réaction mise en jeu.

1-2-4 Un second marquage isotopique est réalisé en faisant réagir **VI** avec un équivalent de triéthylboro[^3H]hydruure de lithium (LiEt_3BT) et fournit un dérivé **VII**. Cette réaction s'effectue avec une inversion globale de la stéréochimie sur le carbone asymétrique. Quel type de mécanisme est mis en jeu lors de cette réaction ? Donner la structure de **VII** en précisant sa configuration absolue.

1-2-5 Une ozonolyse du noyau aromatique de **VII** est réalisée en milieu oxydant et conduit à l'acide acétique chiral **VIII** avec un excès énantiomérique de 98 %. Représenter l'énantiomère majoritaire en précisant sa configuration absolue.

2 Analyse de l'acide acétique chiral

La détermination de la configuration absolue ainsi que l'excès énantiomérique de l'acide acétique chiral sont réalisés par une succession de réactions biochimiques schématisée ici :



L'acide est tout d'abord transformé en ester du coenzyme A (CoA-SH) **IX** avec rétention de configuration. **IX** est ensuite incubé avec l'acide pyruvique **X** en présence d'une enzyme, la *malate synthase*. Pour simplifier le problème on admettra que seul l'hydrogène porté par le carbone de l'acide acétique sera arraché lors de cette réaction (effet isotopique $k_{\text{H}} \gg k_{\text{D}} > k_{\text{T}}$).

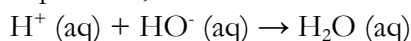
2-1 Avec quelle réaction classique de la chimie organique peut-on comparer cette réaction enzymatique ?

2-2 En considérant successivement les cas de l'acide acétique de configuration (*S*) puis (*R*), représenter les stéréoisomères de l'acide malique **XI** en sachant que cette réaction enzymatique s'effectue avec inversion de configuration sur le carbone asymétrique de l'acide acétique.

2-3 L'action d'une seconde enzyme, la *fumarase*, sur l'acide malique **XI** conduit à l'acide fumarique **XII** par une réaction d'élimination *anti* d'une molécule d'eau. L'analyse de la radioactivité permet de conclure quand à la configuration de l'acide acétique de départ. Quelle sera la configuration de l'acide acétique si la totalité du tritium se retrouve dans l'eau HTO éliminée ?

C L'autoprotolyse de l'eau : modèles cinétiques

La réaction de neutralisation de H^+ par HO^- , définie comme



est trop rapide pour que l'on puisse -comme d'habitude- négliger la diffusion des réactifs l'un vers l'autre. L'objectif de cette partie est de donner une expression cinétique reflétant un modèle microscopique de la solution aqueuse.

1 Modèle macroscopique

1-1 Préambule

1-1-1 En vous appuyant sur le diagramme d'énergie d'une réaction quelconque, définir la notion d'acte élémentaire. Définir les termes d'ordre et de molécularité.

1-1-2 De quoi dépend la constante de vitesse d'un acte élémentaire ? Proposer différents modèles.

1-1-3 À quoi se réduit la constante de vitesse si l'énergie d'activation de la réaction est nulle ? En discuter la signification dans le cas d'une réaction d'ordre 2.

1-2 On considère maintenant une réaction bimoléculaire du type :



1

Un modèle simple de cette réaction consiste à la considérer comme la succession de deux étapes :

- la rencontre des réactifs, réversible, conduisant à une "paire de rencontre" (A,B) ;
- la réaction proprement dite, irréversible, aboutissant au produit P.

On appellera k_1 la constante de vitesse d'association des réactifs en paire (A,B), k_{-1} la constante de vitesse de dissociation de cette paire et k_r la constante de vitesse de la transformation de la paire (A,B) en produit P.

1-2-1 Écrire le système de lois cinétiques.

1-2-2 On note k_{app} la constante de vitesse apparente de la réaction 1. Exprimer en appliquant une hypothèse convenable sur la réactivité de la paire (A,B) cette constante k_{app} en fonction de k_1 , k_{-1} et k_r .

1-2-3 Discuter la valeur de cette constante dans les deux cas limites suivants :

1-2-3-1 La réaction de transformation de la paire (A,B) est lente devant les vitesses des processus d'association et de dissociation.

1-2-3-2 La transformation de la paire (A,B) en produit P est beaucoup plus rapide que les processus d'association et de dissociation. Quelle est alors l'étape limitante ?

2 Cinétique de diffusion

L'objectif est de donner un modèle pour le calcul de la constante de vitesse de rencontre des ions H^+ et HO^- . Dans cette partie, on assimilera activités et concentrations.

2-1 Expression générale

Pour traiter les systèmes électrochimiques, on élargit la notion de potentiel chimique en y incluant une énergie électrostatique : pour une solution portée à un potentiel électrostatique $\Phi(x, y, z)$, le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_A$ d'une espèce A de nombre de charge z_A s'écrit :

$$\tilde{\mu}_A = \mu_A + z_A \cdot \mathcal{F} \cdot \Phi$$

2-1-1 Que se passe-t-il si le potentiel électrochimique n'est pas uniforme au sein d'une phase homogène donnée ? Donner des exemples de telles situations.

2-1-2 On définit la notion de force thermodynamique par : $\vec{f} = -\overrightarrow{\text{grad}} \tilde{\mu}$

Dans toute la suite du problème, on ne travaille plus que sur des systèmes à une dimension.

2-1-2-1 Une particule A de nombre de charge z_A de la solution est soumise à la force thermodynamique précédemment définie. Exprimer cette force f_A pour un système à une dimension suivant l'axe des x, maintenu dans des conditions isobares et isothermes, en fonction entre-autres de la concentration de A, notée [A], dans la solution.

2-1-2-2 Cette particule est soumise à cette force ainsi qu'à une force de freinage hydrodynamique $-k_A V_A$, où V_A désigne la vitesse de la particule A. Montrer qu'en régime stationnaire la particule atteint une vitesse limite V_A^m proportionnelle à f_A (on notera ω_A le coefficient de proportionnalité).

2-1-2-3 On appelle C_A le nombre de moles de particules A qui traversent, par unité de temps, une surface S unitaire, plane normale à l'axe des x, et J_A le flux de ces particules.

Quelle relation y a-t-il entre C_A et J_A ? entre J_A et V_A^m lorsque l'on est en régime stationnaire ?

2-1-2-4 Exprimer J_A en fonction de la concentration [A] de l'espèce A, du potentiel Φ de la solution, et des autres paramètres qui caractérisent la solution.

2-1-3 Application à la conductimétrie

2-1-3-1 Rappeler le principe d'une cellule conductimétrique.

2-1-3-2 Que peut-on dire du gradient de concentration de A ? À quoi se réduit l'expression du flux J_A ? de V_A^m ? La mobilité u_A de la particule A dans le champ électrique $\vec{E}$ s'exprime en fonction de la vitesse maximale de A : $\vec{V}_A^m = u_A \vec{E}$ $\vec{V}_A^m = u_A \vec{E}$
Exprimer la mobilité u_A de l'ion en fonction de ω_A .

2-1-4 Comment se modifie l'expression trouvée au 2-1-2-4 pour le cas d'une espèce neutre ? Rappeler la première loi de Fick (on notera D_A le coefficient de diffusion de la particule A). Exprimer alors D_A en fonction de ω_A .

2-1-5 Récrire l'expression du flux J_A (question 2-1-2-4) en utilisant les résultats des questions 2-1-3-2 et 2-1-4.

2-2 Application à la réaction entre deux espèces ioniques (modèle de DEBYE)

Les ions A et B, monochargés ($|z_A| = |z_B| = 1$) et de charges opposées, sont modélisés par des sphères de rayons respectifs r_A et r_B et ne peuvent s'approcher l'un de l'autre à moins d'une distance minimale centre-à-centre notée r_m . La réaction est supposée instantanée lorsque $r = r_m$.

Les concentrations *macroscopiques* en espèce A ou B dans la solution sont notées $[A]^*$ et $[B]^*$

2-2-1 On considère qu'il n'existe dans le milieu parfaitement isotrope qu'un seul ion A immobile. On suppose que le potentiel local Φ_r est engendré par le seul ion immobile A. Décrire brièvement les surfaces équipotentielles. À une distance $r > r_m$ de l'ion A, la concentration en ions B, notée $[B]_r$, est différente de $[B]^*$. Pourquoi ?

2-2-2 Montrer, en utilisant les résultats établis dans la partie C-2-1, que le nombre de moles d'ions B qui, à une distance $r > r_m$ de A, convergent par unité de temps vers ce dernier, s'écrit :

$$C_B(r) = -4\pi r^2 \left(D_B \frac{d[B]_r}{dr} + u_B [B]_r \frac{d\Phi_r}{dr} \right)$$

2-2-3 Dans la solution, il n'y a pas d'accumulation d'ions B. On considère deux valeurs de r notées r_1 et r_2 . Quelle relation y a-t-il entre $C_B(r_1)$ et $C_B(r_2)$?

2-2-4 Intégrer la relation précédente pour exprimer $[B]_r$ en fonction de r et Φ_r . Pour cela on commencera par intégrer l'équation à r constant, puis on utilisera la méthode de la variation de la constante.

2-2-5 Rappeler les conditions aux limites sur $[B]_r$ et sur Φ_r . Exprimer alors $C_B(r)$ en fonction de la concentration macroscopique $[B]^*$ en B et de l'intégrale

$$\int_{r_m}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{u_B \Phi_r}{D_B}\right)}{r^2} dr$$

2-2-6 Si la solution est très diluée on peut faire l'hypothèse que Φ est un potentiel électrostatique de type coulombien (avec ϵ permittivité relative de l'eau) :

$$\Phi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{z_A e}{r}$$

Un simple changement de variable permet d'établir l'identité suivante :

$$\int_{r_m}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{u_B \Phi_r}{D_B}\right)}{r^2} dr = \frac{1 - \exp(\varphi(r_m))}{r_m \varphi(r_m)}$$

avec

$$\varphi(r_m) = \frac{u_B}{D_B} \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{z_A e}{r_m}$$

La force de freinage hydrodynamique définie à la question 2-1-2-2 est reliée à la viscosité η , paramètre caractéristique du milieu, par la relation de Stokes :

$$f_B = -k_B V_B = - (6\pi\eta r_B) V_B$$

À l'aide de la relation sur la mobilité de la question 2-1-3-2 et de la loi de Stokes-Einstein,

$$D_B = \frac{RT}{6\pi\eta r_B}$$

exprimer le rapport u_B/D_B .

2-2-7 On suppose que le milieu réactionnel contient une concentration $[A]^*$ en ions A, toujours immobiles. Calculer C_{AB} le nombre total de collisions entre les ions de A et B par unité de temps et de volume.

2-2-8 Les ions A n'étant plus supposés immobiles, on substitue dans les calculs précédents D_B par $D_{tot} = D_A + D_B$, coefficient de diffusion total des espèces A et B. Montrer que la constante de vitesse de rencontre des réactifs A et B, notée k_R , s'écrit :

$$k_R = 4\pi r_m D_{tot} N_A \left(\frac{\varphi(r_m)}{\exp(\varphi(r_m)) - 1} \right)$$

2-2-9 Application numérique

2-2-9-1 Détermination des coefficients de diffusion D_{H^+} et D_{HO^-} .

On donne les mobilités des ions H^+ et HO^- mesurées à 25° C. En déduire les valeurs de D_{H^+} et D_{HO^-} .

ion	H^+	HO^-
mobilité ($cm^2.s^{-1}.V^{-1}$) à 25° C	$36,23.10^{-4}$	$20,64.10^{-4}$

Tableau 1 : Mobilités des ions H^+ et HO^- déterminées à 25 ° C à dilution infinie.

2-2-9-2 Calcul de la distance minimale d'approche r_m

La constante de vitesse de la réaction $H^+ + HO^- \rightarrow H_2O$ a été déterminée avec précision par la méthode dite du saut de température :

$$k_R (298 \text{ K}) = 1,4 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

À partir de l'équation trouvée dans la partie 2-2-8, déterminer la distance r_m .

2-2-10 Signification physique

On donne les valeurs des coefficients de diffusion d'autres ions de différents rayons ioniques :

ion	Li^+	Na^+	K^+
$D \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$
rayon ionique (pm)	59	138	102

Tableau 2 : Coefficient de diffusion d'ions alcalins dans l'eau à 25° C, et rayons ioniques.

2-2-10-1 Commenter la variation de D en fonction de la nature de l'ion pour la série des alcalins (on analysera leur solvatation respective). Comment peut-on justifier la valeur « anormale » trouvée pour H^+ ? Proposer un mécanisme de diffusion des ions H^+ et HO^- .

2-2-10-2 Le diamètre d'une molécule d'eau est d'environ 350 picomètres. Comparer à la valeur obtenue pour r_m . Interpréter ce résultat en vous appuyant sur le modèle de diffusion précédant.

2-2-10-3 La valeur de la constante de vitesse de la neutralisation de H^+ et HO^- dans la glace est environ 60 fois plus grande que dans l'eau liquide. Commenter cette valeur en rappelant la structure cristalline de la glace. En déduire un modèle structural de l'eau.

2-2-10-4 L'énergie d'activation de l'étape d'effondrement de la paire d'ion (H^+_{aq} , HO^-_{aq}) est considérée comme nulle, le proton circulant par un mécanisme quantique de transport dit « effet tunnel ». Montrer qu'un formalisme proche de la mésométrie permet de décrire cette étape comme la superposition d'au moins deux états quantiques. Compte tenu des masses respectives des particules, dans quelle mesure ce phénomène est-il comparable à la délocalisation électronique dans les systèmes polyéniques ou aromatiques ?

2-2-10-5 L'acétylacétone, ou pentane-2,4-dione, existe à 80 % sous forme d'énol à température ambiante. Commenter.

2-2-10-6 Les liaisons hydrogènes participent à la stabilisation de nombreux édifices biologiques. Un exemple en est la structure secondaire des protéines, première étape du repliement du brin polypeptidique. Donner d'autres cas de composés biologiques à liaison hydrogène.