

Première partie : Mines -Ponts , PC , 2023

Thermodynamique électrochimique du vanadium en solution aqueuse

Q1. Le degré d'oxydation du vanadium dans une espèce peut se calculer en utilisant la règle $\Sigma do =$ charge algébrique de l'espèce et en affectant à l'élément oxygène un degré d'oxydation $- II$ et à l'élément hydrogène un degré d'oxydation $+ I$.

Espèce	VO_2^+	VO^{2+}	V	V^{2+}	V^{3+}	V_2O_5	VO	V_2O_3	$V_4O_{12}^{4-}$	V_2O_4
do(V)	+ V	+ IV	0	+II	+III	+ V	+II	+ III	+ V	+IV

Q2. Dans un diagramme E-pH :

-deux espèces associées à un même degré d'oxydation du vanadium sont séparés par une frontière verticale et le caractère basique augmente de gauche à droite .

(le caractère basique augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène , $n(O) / n(V)$ croissant)

-deux espèces associées à deux degrés d'oxydation différents du vanadium son séparés par une frontière non verticale et le do augmente lorsque le potentiel augmente .

Ainsi , on devrait observer la répartition suivante des espèces :

do			
+V	VO_2^+ A	V_2O_5 B	$V_4O_{12}^{4-}$ C
+ IV	VO^{2+} D	V_2O_4 E	
+III	V^{3+} F	V_2O_3 G	
+ II	V^{2+} H	VO	
0		V	

Le diagramme proposé est conforme au tableau précédent pour les degrés d'oxydation les plus élevés (V , IV et III)

D'autre part la frontière horizontale la plus basse du diagramme a pour équation $E = - 0,35 V$, valeur qui correspond à $E^\circ (V^{3+} / V^{2+})$, on en déduit que l'espèce la plus basse associée au domaine H est V^{2+} :

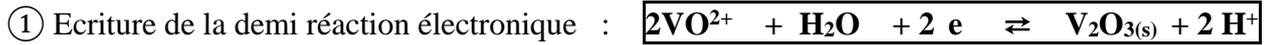
l'espèce V ne figure donc pas dans le diagramme .

De plus , pour le degré d'oxydation $+ II$, on devrait trouver deux domaines séparés par une frontière verticale , ce qui n'est pas le cas : **l'espèce VO ne figure pas dans le diagramme .**

En conclusion , la correspondance entre les espèces et les domaines est indiquée dans le tableau ci-dessus .

Q3. La frontière D/G est relative au couple VO²⁺ / V₂O_{3(s)}

On applique la méthode générale pour établir l'équation de la frontière :



② Expression du potentiel redox selon la relation de Nernst

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{VO}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2} \right) = E^\circ + 0,06 \text{ pH} + 0,06 \log \left(\frac{[\text{VO}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

③ Equation de la frontière en introduisant les conventions à la frontière : $[\text{VO}^{2+}] = C_{\text{tracé}}$

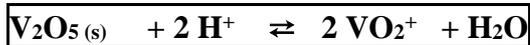
On donne $E^\circ (\text{VO}^{2+} / \text{V}_2\text{O}_{3(s)}) = 0,05 \text{ V}$

Conclusion : D / G : $E = 0,05 + 0,06 \times \log(0,01) + 0,06 \text{ pH}$

D/G : $E = -0,07 + 0,06 \text{ pH} \text{ (V)}$

Q4 .Le précipité se trouvant dans le domaine B est V₂O₅ .

Sa dissolution en milieu acide est modélisée par la réaction d'équation bilan



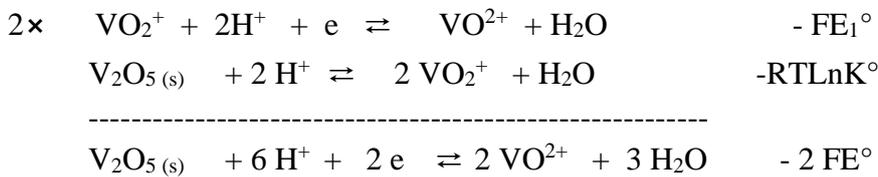
Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = \frac{[\text{VO}_2^+]^2}{[\text{H}^+]^2}$

La frontière A/B correspond au début de précipitation : l'équilibre précédent est réalisé et $[\text{VO}_2^+] \approx C_{\text{tracé}}$

Et on a $\text{pH} = 1,28$.

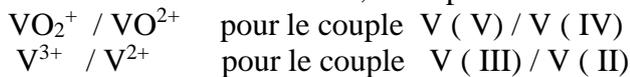
Alors $K^\circ = \frac{C_{\text{tracé}}^2}{10^{-2\text{pH}}}$ $K^\circ = 10^{2 \times 1,28 - 2 \times 2}$ **$K^\circ = 10^{-1,44}$**

Q5. On procède à une décomposition de la demi réaction électronique en fonction des données connues

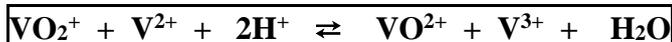
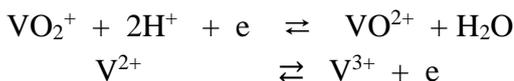


On en déduit : $-2\text{FE}^\circ = -2\text{FE}_1^\circ - \text{RT Ln} K^\circ$ soit à 298 K **$E^\circ = E_1^\circ + 0,03 \log K^\circ = 0,96 \text{ V}$**

Q6. En milieu fortement acide , les espèces à considérer sont



D'autre part la réaction de fonctionnement est la réaction redox thermodynamiquement favorisée c'est celle entre l'oxydant le plus fort (E° le plus élevé) et le réducteur le plus fort (E° le plus faible) c'est-à-dire VO₂⁺ et V²⁺ :



On constate sur le diagramme E-pH que le domaine de prédominance de V^{2+} (domaine H) est disjoint du domaine de l'eau : on pourrait envisager l'oxydation de V^{2+} en V^{3+} par l'eau selon 'équation bilan :



On note ΔE la différence de potentiel entre les deux demi-piles : $\Delta E = E(VO_2^+ / VO^{2+}) - E(V^{3+} / V^{2+})$
 En explicitant les expressions des potentiels selon la relation de Nernst , on obtient :

$$\Delta E = \Delta E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[VO_2^+][V^{2+}]}{[VO^{2+}][V^{3+}]} \right) - 0,12 \text{ pH}$$

Avec $\Delta E^\circ = E^\circ(VO_2^+ / VO^{2+}) - E^\circ(V^{3+} / V^{2+}) = 1,35 \text{ V}$

Améliorer les performance de la pile consiste à

- augmenter la valeur de ΔE : travailler en milieu très acide , jouer sur les concentrations des espèces pour augmenter la valeur du rapport $\frac{[VO_2^+][V^{2+}]}{[VO^{2+}][V^{3+}]}$

- diminuer sa résistance interne

Q8. Conformément au cours :

$$\Delta_r G^\circ = - 2 F \Delta E^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ (298) = - 130,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

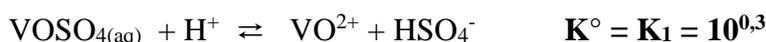
$$\Delta_r S^\circ = 2F \left(\frac{d\Delta E^\circ}{dT} \right)$$

$$\Delta_r S^\circ (298) = 96,5 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ = -2F \Delta E^\circ + 2F \left(\frac{d\Delta E^\circ}{dT} \right) T$$

$$\Delta_r H^\circ (298) = - 101,5 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Q9. Pour le degré d'oxydation +IV, le complexe $VOSO_4$ et l'ion VO^{2+} sont liés par la réaction d'équation bilan :



$$\text{Or } K_1 = \frac{[VO^{2+}][HSO_4^-]}{[VOSO_4][H^+]} \quad \frac{[VO^{2+}]}{[VOSO_4]} = \frac{[H^+]}{[HSO_4^-]} K_1$$

$$\text{Pour } [HSO_4^-] = [H^+] \quad \frac{[VO^{2+}]}{[VOSO_4]} = K_1 \quad \text{soit} \quad \frac{[VO^{2+}]}{[VOSO_4]} \simeq 2$$

Il n'y a pas d'espèce majoritaire , **les deux espèces sont à considérer .**

De même , pour le degré d'oxydation + V :



$$\frac{[VO_2^+]}{[VO_2SO_4^-]} = K_2 \quad \text{soit} \quad \frac{[VO_2^+]}{[VO_2SO_4^-]} \simeq 13$$

Dans ce cas **on peut ne considérer que VO_2^+ , majoritaire** .

Q10 . Analyse des courbes

La notion de solubilité renvoie à l'existence d'une espèce solide : en plus des espèces en solution évoquées dans les équilibres ci-dessus , on envisage alors une espèce solide dont la dissolution conduit aux espèces citées en solution aqueuse .

Pour le degré d'oxydation + IV (à gauche)

- pour une concentration d'acide sulfurique donnée , la solubilité augmente avec la température .

- pour une température donnée , la solubilité diminue lorsque la concentration en acide augmente .
 avec la température .

En conclusion , pour garder un maximum de vanadium (IV) en solution , , il est préférable de ne pas utiliser une solution d'acide sulfurique trop concentrée et d'élever la température .

Pour le degré d'oxydation + V (à droite) , on observe un comportement différent selon la concentration initiale à haute température :

Pour 20 à 30°C , la concentration des espèces en solution n'évolue pas au cours du temps et reste égale à la concentration initiale : on peut penser qu'il n'y a pas de solide qui se forme , quelle que soit la concentration initiale 2 ou 3 molL⁻¹

Pour des températures plus élevées , on observe une diminution de la concentration des espèces dissoutes ; on peut alors supposer que une espèce précipite dans le milieu mais pour 2 molL⁻¹ , elle est négligeable .

Par contre , pour une concentration en vanadium de 3 molL⁻¹ , si de 20° à 40°C , on peut négliger cette précipitation , il n'en est pas de même à 50°C : on observe une diminution de la concentration en espèce dissoutes : 1/3 de la quantité a précipité .

Pour une durée supérieure à 200h , l'équilibre s'établit et la concentration en solution reste égale aux 2/3 de la concentration initiale .

En conclusion , pour éviter la présence du solide et garder le maximum d'espèces en solution par rapport à celle introduite , il est préférable de travailler à des températures de l'ordre de 20° à 30°C avec C (vanadium) = 2 molL⁻¹ .

Enfinement , on privilégie les conditions : t = 20° -30° C , C(H₂SO₄) = 2 molL⁻¹ et C (V) = 2 molL⁻¹

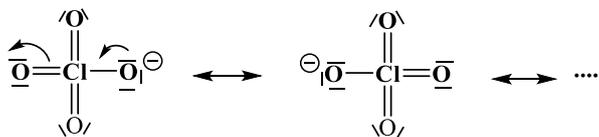
Deuxième partie : X , PC , 2020

Etude de la formation du complexe D

Q11. L'ion Ag⁺ précipite avec les ions Cl⁻ , ce qui permet de déplacer l'équilibre dans le sens de formation du complexe C .

Q12. Pour l'ion perchlorate , on compte 7 + 4 * 6 + 1 = 32 électrons de valence , soit 16 doublets à répartir ; la règle de l'octet doit être nécessairement vérifiée pour l'oxygène et le chlore , situé sur la troisième période, peut être hypervalent .

Cependant , il existe plusieurs formes mésomères qui illustrent la délocalisation des charges à l'origine du faible caractère complexant .



Q13. le composé D étant la seule espèce absorbant à la longueur d'onde de travail choisie : A = ε_D l [D]

Soit y l'avancement volumique de la réaction de formation du complexe D à un instant t , le bilan de matière s'écrit

$$[D] = y \quad [C] = [C]_0 - x \quad [\text{L-cystéine}] = [\text{L-cystéine}]_0 - ny$$

La réaction étant supposée quantitative (b grande) , l'avancement volumique est donné par la quantité de réactif limitant .

■ Pour x → 0 , le complexe est introduit en défaut par rapport au ligand , d'où y =[C]₀

Par conséquent **A = ε_D l [C]₀ = ε_D l x C_{tot}**

Q14. Pour $x \rightarrow 1$, le complexe est introduit en excès ; la L-cystéine est alors le réactif en défaut :

$$y = \frac{[L\text{-cystéine}]_0}{n}$$

Par conséquent $A = \frac{\varepsilon_D l}{n} C_{tot}(1 - x)$

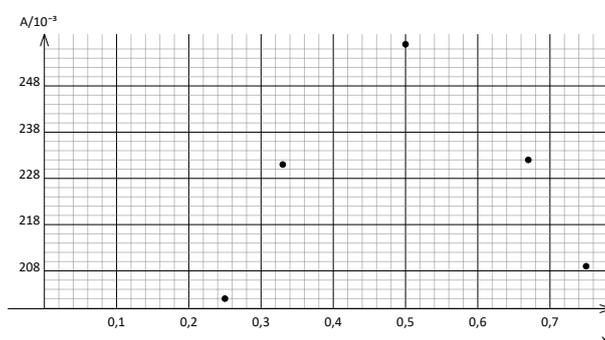
Q15. Les deux segments de droite se coupent pour x^* vérifiant $\varepsilon_D l x^* C_{tot} = \frac{\varepsilon_D l}{n} C_{tot}(1 - x^*)$, soit $n x^* =$

$1 - x^*$: $x^* = \frac{1}{1+n}$

Q16. Les valeurs de x sont symétriques par rapport $x^* = 0,5$. Pour deux valeurs symétriques, la comparaison des valeurs de A donne une bonne estimation de n :

$$A(1 - x) = \frac{A(x)}{n}$$

Q17. Graphiquement :



$$x^* = 0,5 : n = 1$$

Formule brute de D : $C_{11}H_{15}N_2O_2 S Pt^+$

Formule brute de la L-cystéine : $C_3H_6S N O_2$

La formule brute de D ne fait apparaître qu'un seul atome de soufre donc 1 seul ligand est fixé sur le platine

Q18. L'obtention de segments de droite n'est possible que si la réaction de formation du complexe est quantitative (usuellement $\beta > 10^4$).

Etude cinétique de la formation du complexe

Q19. On observe $[L\text{-cystéine}]_0 > 10 [C]_0$ et la réaction de formation a une stoechiométrie 1 : 1 ; on peut donc considérer que la L-cystéine est introduite en large excès par rapport au complexe C .

Ainsi , à tout instant , on peut faire l'approximation $[L\text{-cystéine}] \approx [L\text{-cystéine}]_0 = C_0$

Q20. Pour la réaction $C + L\text{-cystéine} \rightarrow D$, le bilan de matière à un instant t s'écrit en fonction de l'avancement volumique x

$$[D] = x \quad \text{et} \quad [C] = C_0 - x$$

On en déduit :

$$A_0 = \varepsilon'_C l [C]_0$$

$$A_t = \varepsilon'_C l ([C]_0 - x) + \varepsilon'_D l x$$

$$A_\infty = \varepsilon'_D l [C]_0$$

Puis : $A_{\infty} - A_t = (\epsilon'_D - \epsilon'_C) l ([C]_0 - x)$ et $A_{\infty} - A_0 = (\epsilon'_D - \epsilon'_C) l [C]_0$: $\frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = \frac{[C]_0 - x}{[C]_0}$

Si la réaction était un acte élémentaire, la loi de vitesse s'exprimerait selon $v = k [C] [L\text{-cystéine}]$ et dans les conditions de l'expérience, la dégénérescence d'ordre s'applique : $v = k_{app} [C]$

L'équation différentielle vérifiée par x , déduite des 2 expressions de v , s'écrit $\frac{d[D]}{dt} = k_{app} [C]$, soit

$$\frac{dx}{dt} = k_{app} ([C]_0 - x)$$

A résolution conduit à

$$-\ln([C]_0 - x) + \ln[C]_0 = k_{app} t$$

En conclusion si la réaction était un acte élémentaire $\ln(A_{\infty} - A_t)$ serait une fonction affine de t . Compte tenu du graphe de la figure 5, on peut conclure que la réaction n'est pas un acte élémentaire.

Q21. Si la réaction n'est pas un acte élémentaire, elle est nécessairement complexe, ce qui par définition, suppose un mécanisme en plusieurs étapes et donc l'existence d'intermédiaire réactionnel.

Q22. Toutes les étapes d'un mécanisme étant élémentaires, leur vitesse suit la loi de Van' Hoff.

On en déduit : $\frac{d[I_2]}{dt} = k_1 [I_1] - k_2 [D]$

$$\frac{d[C]}{dt} = k [C] [L\text{-cystéine}] + k' [I_1]$$

$$\frac{d[I_1]}{dt} = k [C] [L\text{-cystéine}] - k' [I_1] - k_1 [I_1]$$

Hypothèse 1 : l'équilibre est rapidement atteint

$$\frac{[I_1]}{[C][L\text{-cystéine}]} = K \quad \text{et} \quad K = \frac{k}{k'}$$

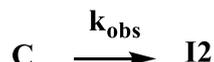
La vitesse de formation de I_2 s'exprime alors selon $v_{fI_2} = k_1 [I_1] = k_1 K [C] [L\text{-cystéine}]$

Hypothèse 2 : les conditions expérimentales sont choisies de telle sorte que la L-cystéine est en excès :

$$v_{fI_2} = k_1 [I_1] = k_1 K [C] [L\text{-cystéine}]_0$$

On pose $k_{obs} = k_1 K [L\text{-cystéine}]_0$

La vitesse de formation de I_2 s'exprime alors $v_{fI_2} = k_{obs} [C]$, ce qui correspond bien à la loi de vitesse d'un acte élémentaire dont l'équation bilan est :



Q23. On considère le mécanisme modèle



On a : $-\frac{d[C]}{dt} = k_{obs} [C]$, par intégration $[C] = [C]_0 \exp(-k_{obs} t)$

Q24. Pour l'intermédiaire I_2 : $\frac{d[I_2]}{dt} = k_{obs} [C] - k_2 [I_2]$ ou $\frac{d[I_2]}{dt} + k_2 [I_2] = k_{obs} [C]$

Il s'agit d'une équation du 1^{er} ordre avec second membre : une façon de la résoudre est de mettre la solution sous la forme générale $[I2] = [I2]_{\text{homogene}} + [I2]_{\text{particulière}}$

Avec $[I2]_{\text{homogene}} = A \exp(-k_2 t)$

$$[I2]_{\text{particulière}} = \lambda \exp(-k_{\text{obs}} t) \quad \text{et} \quad -k_{\text{obs}} \lambda + k_2 \lambda = [C]_0$$

Enfin $[I2]_0 = 0$ soit $A + \lambda = 0$

Conclusion :
$$[I2] = \frac{[C]_0 k_{\text{obs}}}{k_2 - k_{\text{obs}}} [\exp(-k_{\text{obs}} t) - \exp(-k_2 t)]$$

Q25. Pour déterminer l'évolution temporelle de la concentration en D, on peut

- exploiter l'équation différentielle qu'elle vérifie : $\frac{d[D]}{dt} = k_2 [I2]$ en introduisant l'expression obtenue pour $[I2]$

- mais **plus simplement** (cf énoncé ...) exploiter le bilan de matière :

$$[C]_0 = [C] + [I2] + [D] \quad \dots\dots ([C]_0 - x_1 + x_1 - x_2 + x_2)$$

$$[D] = [C]_0 \left(1 - \exp(-k_{\text{obs}} t) - \frac{k_{\text{obs}}}{k_2 - k_{\text{obs}}} [\exp(-k_{\text{obs}} t) - \exp(-k_2 t)] \right)$$

Q26.

Remarque préliminaire : Dans les conditions de l'expérience, on obtient

$$A_\infty - A_0 = (\varepsilon'_D l - \varepsilon'_C l) C_0$$

$$A_\infty - A_t = \varepsilon'_D l [C]_0 - \varepsilon'_C l [C] - \varepsilon'_D l [D]$$

Par ailleurs l'expression de $[D]$ en fonction du temps peut se re-écrire :

$$[D] = [C]_0 - [C]_0 \exp(-k_{\text{obs}} t) - [C]_0 \left(\frac{1}{k_2 - k_{\text{obs}}} [\exp(-k_{\text{obs}} t) - \exp(-k_2 t)] \right)$$

$$[D] = [C]_0 - [C] \left(1 + \frac{1}{k_2 - k_{\text{obs}}} \right) + [C]_0 \frac{\exp(-k_2 t)}{k_2 - k_{\text{obs}}}$$

D'où $A_\infty - A_t = \varepsilon'_D l [C]_0 - \varepsilon'_C l [C] - \varepsilon'_D l [D]$

$$A_\infty - A_t = \varepsilon'_D l [C]_0 - \varepsilon'_C l [C] - \varepsilon'_D l [C]_0 + \varepsilon'_D l [C] \left(1 + \frac{1}{k_2 - k_{\text{obs}}} \right) - \varepsilon'_D l [C]_0 \frac{\exp(-k_2 t)}{k_2 - k_{\text{obs}}}$$

$$A_\infty - A_t = [C] \left(\varepsilon'_D l + \frac{\varepsilon'_D l}{k_2 - k_{\text{obs}}} - \varepsilon'_C l \right) - \varepsilon'_D l [C]_0 \frac{\exp(-k_2 t)}{k_2 - k_{\text{obs}}}$$

$$A_\infty - A_t = [C]_0 \left(\varepsilon'_D l + \frac{\varepsilon'_D l}{k_2 - k_{\text{obs}}} - \varepsilon'_C l \right) \exp(-k_{\text{obs}} t) - \varepsilon'_D l [C]_0 \frac{\exp(-k_2 t)}{k_2 - k_{\text{obs}}}$$

On retrouve l'expression de l'énoncé en posant

$$a_1 = [C]_0 \left(\varepsilon'_D l + \frac{\varepsilon'_D l}{k_2 - k_{\text{obs}}} - \varepsilon'_C l \right) \quad \text{et} \quad a_2 = - \frac{\varepsilon'_D l [C]_0}{k_2 - k_{\text{obs}}}$$

En adoptant l'expression donnée dans l'énoncé, on a

$$A_\infty - A_t = \exp(-k_2 t) [a_2 + a_1 \exp((k_2 - k_{\text{obs}}) t)]$$

Hypothèse $k_2 < k_{\text{obs}}$ soit $k_2 - k_{\text{obs}} < 0$

Alors, pour des temps très longs ($t \rightarrow \infty$),

$$A_\infty - A_t \approx a_2 \exp(-k_2 t) \quad \text{ou} \quad \ln(A_\infty - A_t) = \ln a_2 - k_2 t$$

Ainsi k_2 s'identifie à l'opposé du coefficient directeur de la droite tracée sur la figure 5.

$$k_2 = \frac{-0,31 + 0,11}{90}$$

$$k_2 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Q27. La grandeur ΔA peut se réécrire $\Delta A = a_1 \exp(-k_{obs}t)$ ou $\ln(\Delta A) = \ln a_1 - k_{obs}t$

Dans le cadre du modèle envisagé, $\ln(\Delta A)$ est une fonction affine de t et $-k_{obs}$ s'identifie au coefficient directeur de la droite.

L'observation d'une droite sur la figure 6 permet de valider le modèle et on détermine

$$k_{obs} = \frac{-1,32+2}{5} \quad \boxed{k_{obs} = 0,14 \text{ min}^{-1} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \quad (\text{on vérifie } k_2 < k_{obs})$$

Q28. la loi d'Arrhenius donne la dépendance de la constante de vitesse en température : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

E_a : énergie d'activation, A : facteur préexponentiel

Q29. Fondamentalement, la constante de vitesse vérifie $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

A partir de la relation d'Eyring, on obtient : $\ln k = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \ln T - \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}$

$$\text{D'où } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT^2} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger}{RT^2} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT^2} \quad \text{et} \quad E_a = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT^2} \right)$$

$$\text{Soit et } E_a = RT + \Delta_r H^\ddagger$$

On reporte dans la relation d'Arrhenius sous la forme $k = A \exp(-E_a/RT)$: $k = A \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger + RT}{RT}\right)$

Par identification des deux expressions de k , on obtient :

$$A = \frac{\frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger + RT}{RT}\right)} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\ddagger + \Delta_r H^\ddagger + RT}{RT}\right)$$

$$\boxed{A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right)}$$

Alors

$$\frac{dA}{dT} = \frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right)$$

Pour des valeurs de $\Delta_r S^\ddagger$ fortement négatives, le terme exponentiel tend vers zéro, **ce qui permet de négliger les variations de A avec T.**

$$\text{Pour } \Delta_r S^\ddagger = -173,02 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right) = \exp(-19,8) = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{Pour } \Delta_r S^\ddagger = -232,19 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} + 1\right) = \exp(-26,9) = 2,0 \cdot 10^{-12}$$

Dans ce cas, le facteur pré-exponentiel ne peut pas correspondre au nombre de collisions entre réactifs (nombre qui devrait vraiment être impacté par la température)

Le facteur préexponentiel rend compte alors de la réorganisation de structure entre les réactifs et le complexe activé (ou état de transition) : $\Delta_r S^\ddagger < 0$ traduit un **ordre plus fort** au niveau du complexe activé.

Q30. On a $\ln k = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \ln T - \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}$ soit $\ln\left(\frac{k_B T}{hk}\right) = \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$

A partir des valeurs expérimentales de k en fonction de T , on trace **les variations de $\ln\left(\frac{k_B T}{hk}\right)$ en fonction de $1/T$** : on doit trouver une droite dont le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine permettront de déterminer $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$

Q31. L'atome de soufre de la cysteine est un site nucléophile , il remplace un autre site nucléophile (l'oxygène) : on peut décrire la transformation comme une substitution nucléophile .

Troisième partie : quelques étapes de la synthèse d'un alcaloïde
X-ENS , PC , 2020

Remarque préliminaire : on peut s'interroger sur le choix du sujet de noter N± un composé présent sous forme racémique ou pour lequel la réaction de formation s'accompagne par la racémisation du carbone fonctionnel engagé dans la transformation envisagée ...

Dans la suite , conformément à la pratique usuelle de tous les autres sujets , un tel composé sera noté plus simplement N pour alléger les écritures

37. Pour cette première rétrosynthèse , bien faire apparaître **l'analyse** rétrosynthétique .

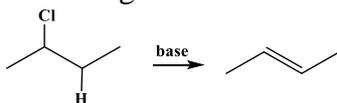
Il n'y a pas une seule réponse possible d'où l'intérêt de bien présenter sa démarche : le choix des réactifs et des conditions doit être justifié en s'interrogeant sur la sélectivité des étapes , l'existence de réactions compétitives ...

S'appropriier – Analyser :

① Création d'une double liaison C=C : les principales méthodes connues sont

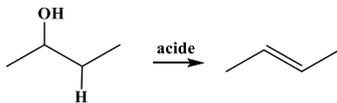
▪ les réactions d'**élimination**

- élimination à partir d'un R-X selon le schéma général :



Ainsi plus précisément la double liaison est créée à partir d'une liaison C-C existante , il faudra alors au préalable avoir créé la liaison simple C – C

- déshydratation d'un alcool



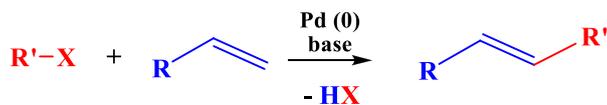
Ou

-Déshydratation d'un aldol = crotonisation

Cette dernière possibilité est d'autant plus envisageable que l'on retrouve dans le composé 2 un motif structural de type α-énone que l'on peut obtenir par condensation aldolique et que le composé 1 est énolesable .

▪ **réaction de Diels Alder** : non applicable ici

▪ **réactions de couplage** catalysée par les complexes des métaux de transition , par exemple la réaction de Heck suit le schéma général :



Cette réaction est facilitée par un groupe R à effet électroattracteur tel que -COOH , ce qui serait un avantage certain ici , en utilisant CH₂=CH-COOH , on peut facilement ensuite générer l'ester .

On peut aussi directement utiliser R = - COOEt

La fixation d'un atome de brome est aussi possible en α d'un C=O mais elle n'est pas au programme

② Le composé 1 est énoisable et ainsi est source de nucléophile carboné à partir duquel une liaison simple C-C peut être formée .

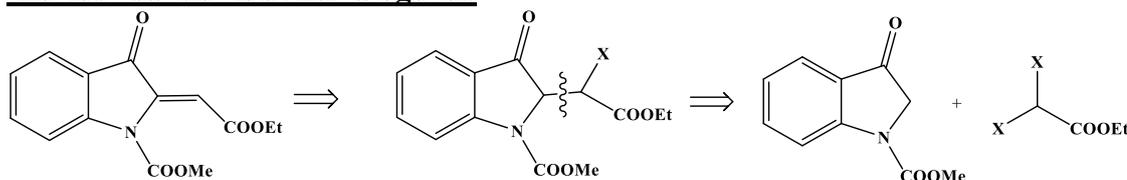
③ Le réactif opposé à 1 peut présenter la fonction ester (ce qui suppose déjà 3 atomes de carbone) ou doit aussi être fonctionnalisable pour générer la fonction ester (ce qui suppose inévitablement une fonction acide carboxylique) .

En d'autres termes , le réactif cherché doit présenter deux extrémités réactives

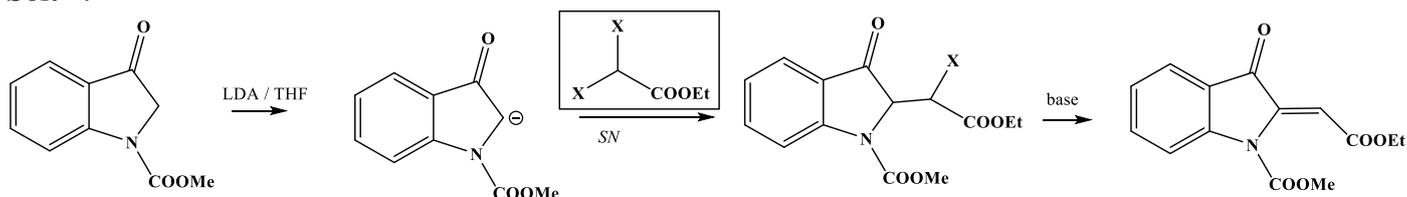
Et enfin il faut respecter la contrainte « réactif ayant au plus 4 C »

Deux propositions sont décrites ci-dessous :

I- en utilisant un dérivé halogéné :

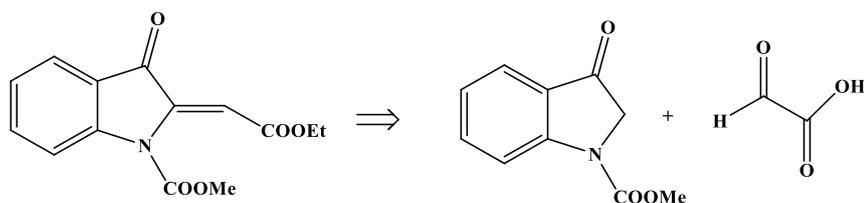


Soit :



Privilégier X = Br ou Cl

II- En utilisant une condensation aldolique



Réaliser :

-La réaction de condensation aldolique (aldolisation croisée + crotonisation) est préférentiellement réalisée en milieu basique (énolate de 1 + élimination selon un mécanisme E1cb) .

La présence du groupe carboxyle va entraîner alors une réaction acide base compétitive ; la base devra être introduite en large excès et on formera un ion carboxylate ...

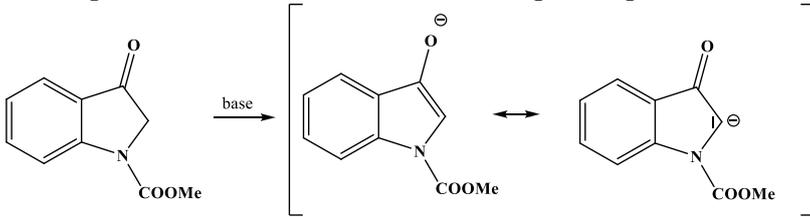
Alors soit on choisit d'ajouter une étape de neutralisation en milieu acide pour régénérer l'acide et pouvoir ensuite l'activer pour former l'ester ; soit on met à profit cet ions carboxylate comme nucléophile et on l'oppose à C₂H₅I pour former l'ester selon une réaction de substitution nucléophile

...

-Pour éviter toute réaction compétitive , le plus simple est d'utiliser le glyoxal (HCO-CHO), dialdéhyde ...

Quelques idées sont présentées ci-dessous :

1^{ère} étape : formation de l'énolate du composé 1 par action d'une base :

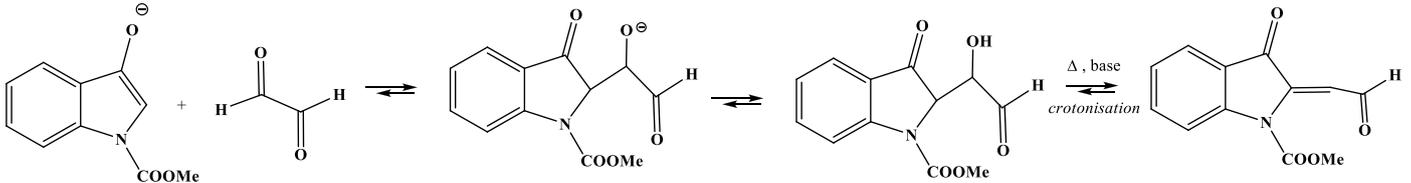


Le choix de la base est conditionné par la présence d'un groupe ester : éviter HO⁻ (saponification) , RO⁻ avec R différent de CH₃ (transestérification)

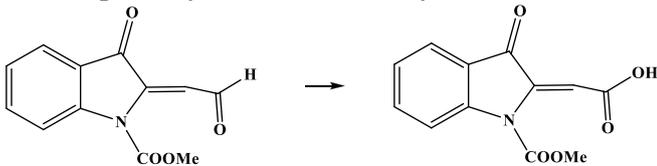
Ainsi : on opte pour LDA dans le THF

2^{ème} étape : condensation aldolique :

Ajouter la solution d'énolate sur le glyoxal (de façon à ce que l'énolate soit en défaut par rapport au glyoxal) :



3^{ème} étape : oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique

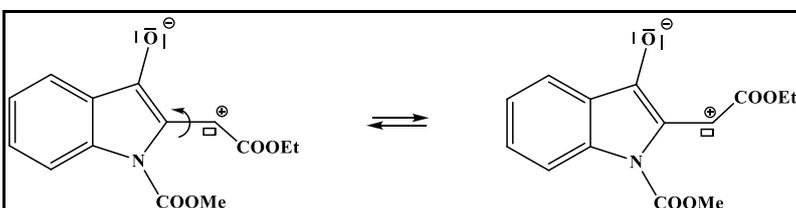
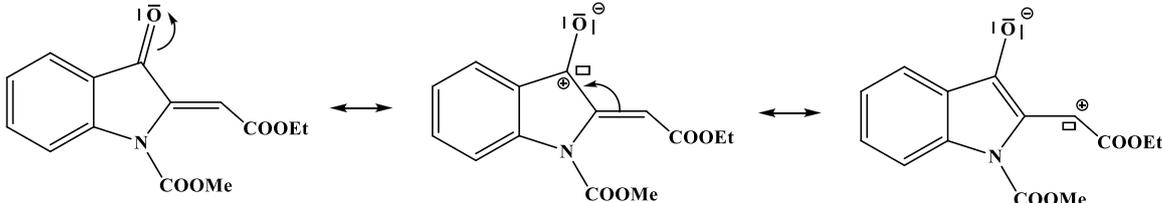


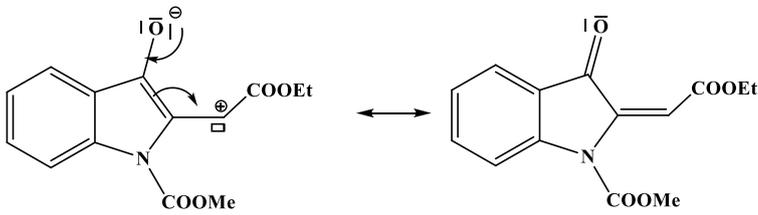
4^{ème} étape : estérification après avoir activé l'acide carboxylique .

On peut aussi envisager la condensation aldolique directement sur l'ester acrylique CH₂=CH-COOEt , il présente 4 atomes de carbone donc il répond aux contraintes fixées par l'énoncé .

38. Les deux composés 2 et 2' sont deux stéréoisomères qui ne différencient par la configuration de la double liaison : **ils sont diastéréoisomères .**

La rotation autour d'une double liaison C=C est bloquée , aussi pour interpréter le passage de 2 en 2' , les formes mésomères doivent faire apparaître une simple liaison à ce niveau pour pouvoir envisager ensuite la rotation ...Le point de départ est encore l'effet - M de C=O .





39. Le système chimique considéré peut être modélisé par deux réactions :



Le rendement en composé 3 est d'autant plus élevé que le $\Delta_r G$ de la réaction est négatif .

$$\text{Or } \Delta_r G = RT \ln (Q_R / K^\circ)$$

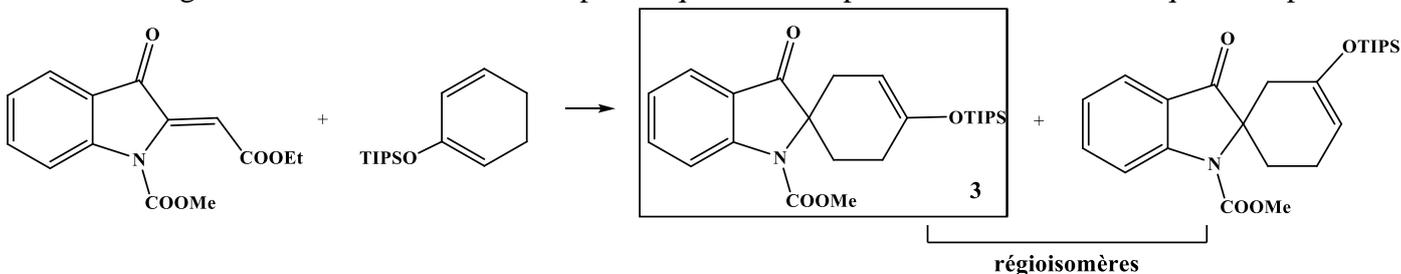
D'autre part en fonction des activités : $Q_r = a(3) / a(2) \cdot a(\text{diène})$

Or la réaction se produit sans solvant , on fait l'approximation que l'activité des espèces est peu différente de leur fraction molaire , a représente l'activité de 2 au début de réaction .

Si la proportion a du composé 2 augmente , on a Q_R qui diminue et donc $\Delta_r G$ qui diminue.

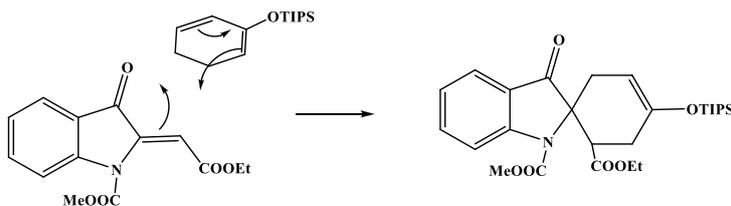
En conclusion , la réaction de DielsAlder est favorisée si a augmente.

40. On envisage une réaction de Diels Alder pour laquelle le composé 2 intervient en tant que diénophile :

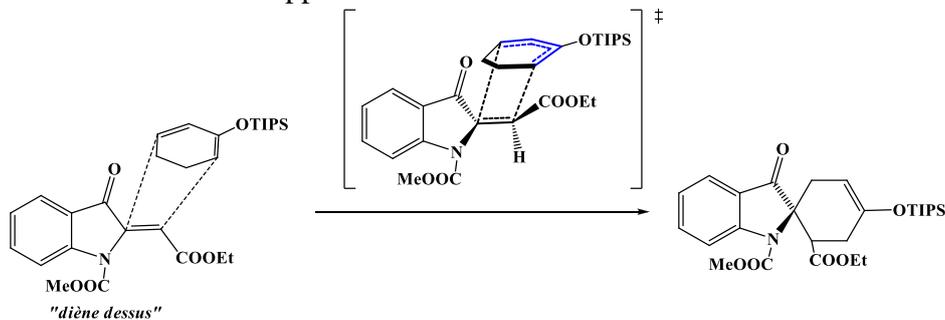


► La formule du composé 3 se déduit de celle donnée pour le composé 6

Mécanisme : la réaction de Diels Alder est une réaction concertée : on n'a qu'une seule étape avec un état de transition cyclique .

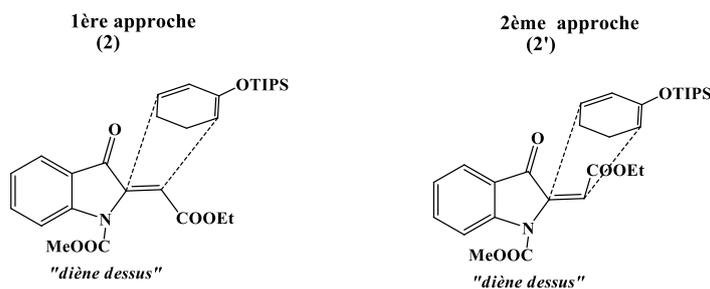


L'état de transition est associé à une approche :

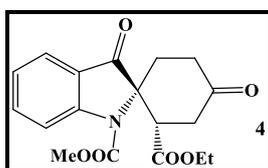


41. Les isomères se différencient par la position relative des groupes -OTIPS et -COOEt : cf équation bilan ci-dessus .

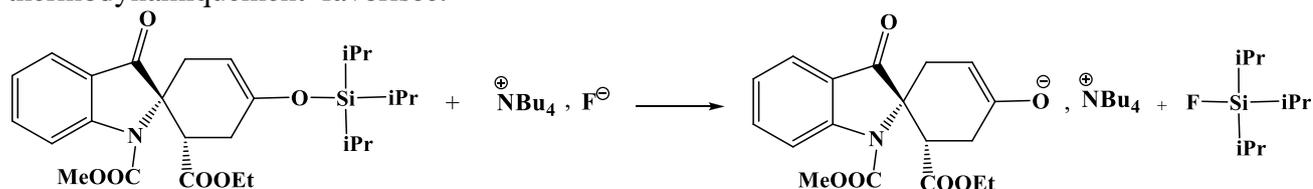
Pour chacun des isomères on attend 4 stéréoisomères : 2 approches possibles (diène dessus et diène dessous) pour les 2 approches possibles selon que l'on utilise 2 ou 2' (à comparer à ENDO / EXO)



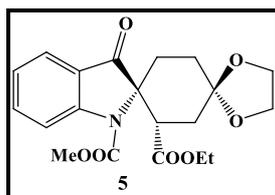
42. En se basant sur les formules qui suivent , la déprotection conduit à un énol qui évolue vers la cétone :



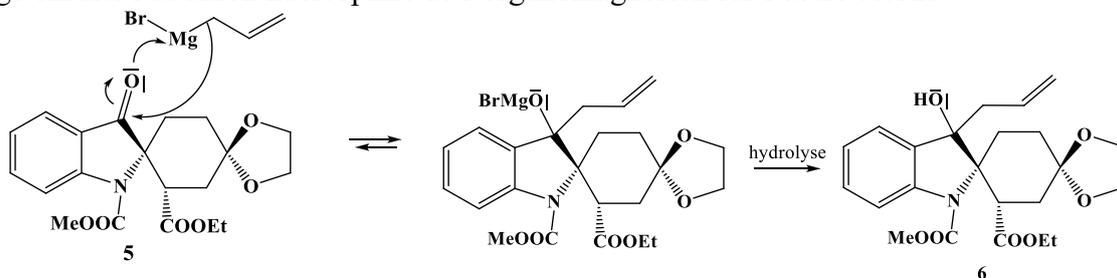
La liaison Si-F étant plus forte que la liaison Si-O , la réaction de déprotection par un fluorure est thermodynamiquement favorisée.



43. Le composé **5** résulte de la protection de la fonction cétone créée par cétalisation



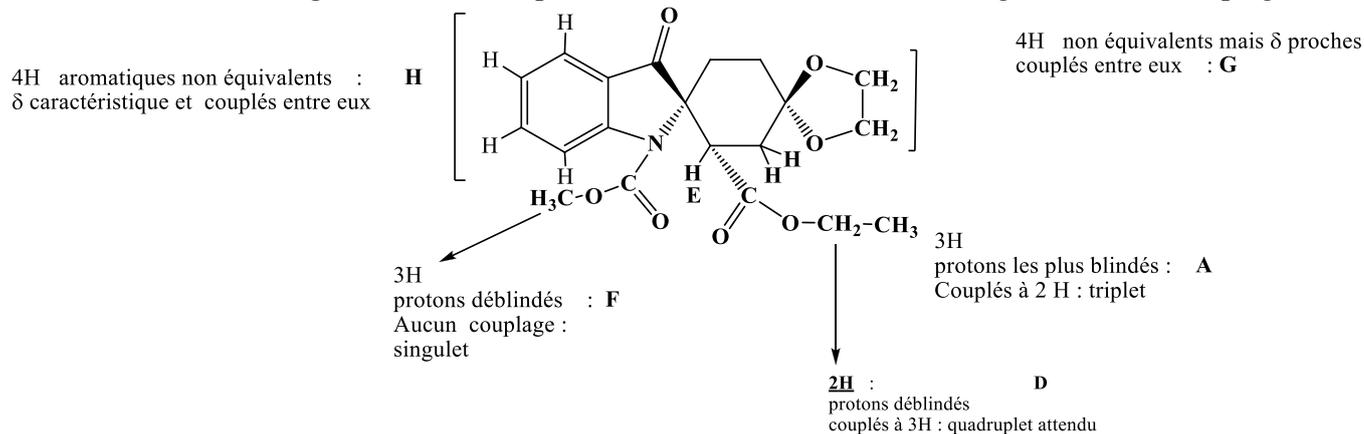
On envisage ensuite l'addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'autre cétone :



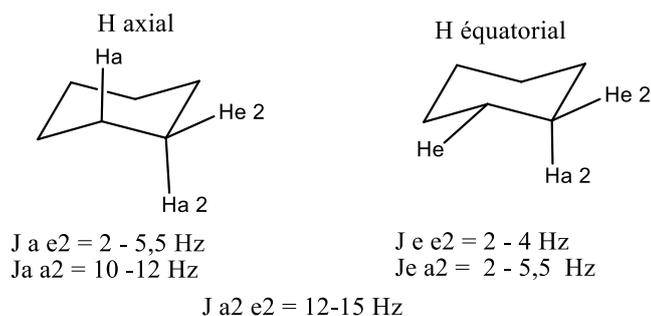
44. Les contraintes sur le solvant sont fixées par l'utilisation d'un organomagnésien mixte : on privilégie

- un solvant polaire
- un solvant nucléophile (base de Lewis) qui en comblant les lacunes de Mg a un effet stabilisant
- un solvant aprotique ; les RMgX sont des bases fortes

45. L'attribution des signaux RMN¹H repose sur les trois informations ; intégration , δ et couplage .



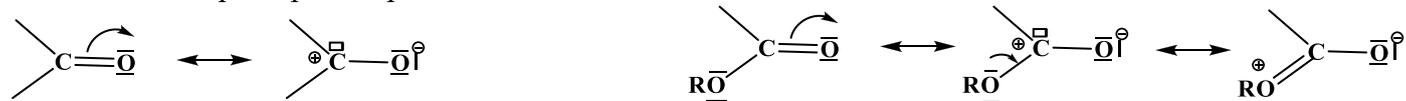
Signal E : en se référant à l'intégration , on peut attribuer ce signal à l'hydrogène en alpha du groupe ester éthylique . Cependant la valeur de δ est un peu élevée pour un H en alpha d'un C=O . En ce qui concerne le couplage , compte tenu de fixation du H sur un cycle à 6 , on peut envisager deux couplages avec respectivement le proton voisin axial et le proton voisin équatorial . Si les constantes de couplages et l'appareil permettent de voir et différencier ces couplages , on attend un doublet de doublets . Cependant ces constantes de couplages diffèrent aussi selon sa position équatoriale ou axiale :



Rem : Pour H en position équatoriale , on peut avoir $J_{e e2} = J_{e a2}$ et alors on observera un triplet ...

En conclusion , les couplages peuvent ne pas être visibles , d'où la description : « multiplet »

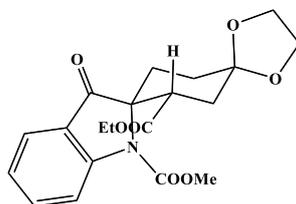
46. Vis-à-vis d'un nucléophile une cétone est plus réactive qu'un ester car le carbone fonctionnel a un caractère électrophile plus important comme l'illustrent les formes mésomères suivantes :



Pour l'ester , la présence de la troisième forme mésomère (liée à l'effet + M du groupe OR) diminue le caractère électrophile du carbone .

47 . Pour le composé 5 , on a la correspondance des groupes suivante :

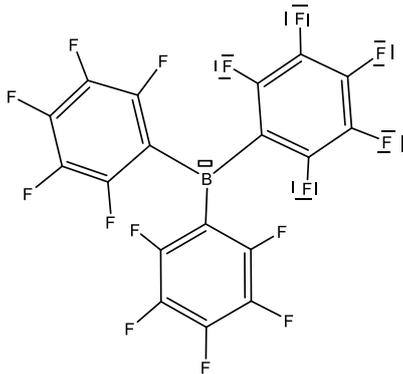
R₁ et R₂ : acétal cyclique R₃ = - COOEt et R₄ = H



Il apparait ainsi que les deux faces du plan contenant la double liaison C=O ne sont pas équivalentes : la face « avant » est encombrée par le groupe -COOEt, d'où l'addition privilégiée de l'organomagnésien par la face arrière.

48. Le composé 5 est présent en mélange racémique, d'où l'obtention de 6 en mélange racémique malgré la stéréosélectivité de l'addition de l'organomagnésien.

49. L'intérêt de la structure de Lewis demandée est de mettre en évidence la présence d'une lacune électronique sur le bore, ce qui fait de $B(C_6F_5)_3$ **un acide de Lewis**. Le fluor est l'élément le plus électro-négatif, il a un effet inductif attracteur très grand, ce qui renforce le caractère d'acide de Lewis. B : 3 électrons de valence.

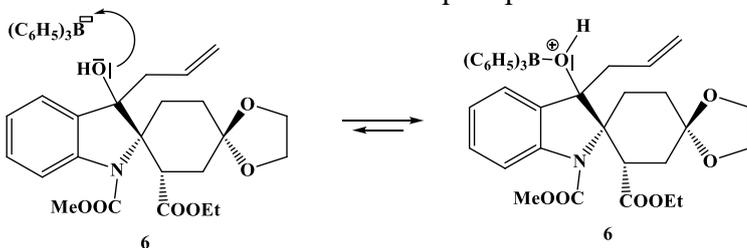


☞ Chaque atome de fluor est entouré de 3 doublets non liants
..représentation un peu laborieuse ...

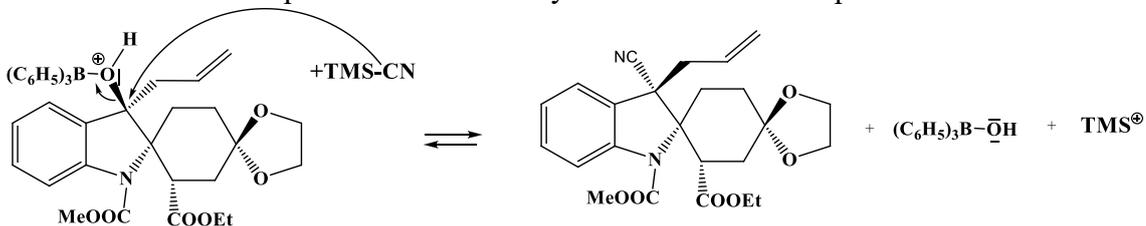
50 La liaison Si - C est polarisée selon $Si(\delta+) - C(\delta-)$ et l'ion cyanure est un bon nucléofuge, stabilisé par mésomérie. On peut donc envisager la rupture hétérolytique de la liaison Si - C avec libération de ^-CN .

Mécanisme :

1. Réaction acide-base de Lewis qui a pour effet d'activer l'électrophile de l'alcool

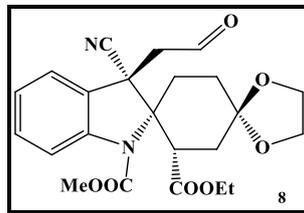


2. Substitution nucléophile utilisant l'ion cyanure comme nucléophile



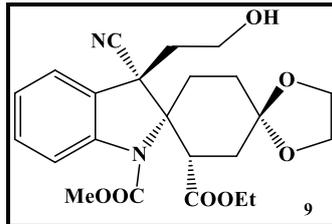
Le mécanisme de cette substitution nucléophile est **de type SN_2 avec une inversion de Walden.**

51. On observe ensuite un clivage oxydatif de la double liaison C=C en utilisant la méthode de Lemieux Johnson.



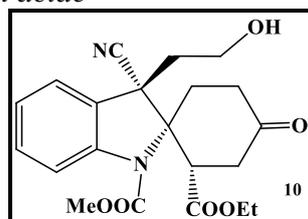
OsO₄ est introduit en quantité catalytique , NaIO₄ en quantité stoechiométrique .
Le thioslfate de sodium (2 Na⁺ , S₂O₃²⁻) est un réducteur connu ; par action sur

Q52. NaBH₄ est un réducteur doux inactif sur les fonctions ester et nitrile : il réduit sélectivement l'aldéhyde



53. Les conditions décrites sont celles d'une hydrolyse acide : elle permet de déprotéger l'acétal .

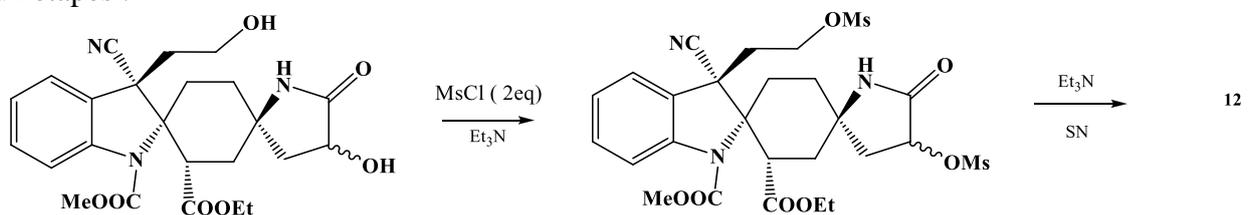
A noter : les esters sont résistant en milieu acide



54. L'étape 4 → 5 est une étape de protection de la fonction cétone . en son absence , la cétone aurait pu réagir avec l'organomagnésien .

55. La transformation envisagée peut être analysée comme une substitution nucléophile intramoléculaire du groupe hydroxyle par l'azote .

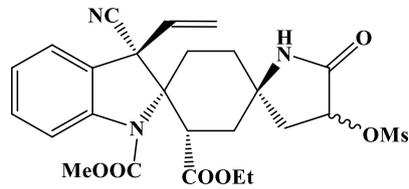
Il est alors nécessaire d'activer l'électrophilie du carbone de l'alcool primaire , d'où la proposition suivante en deux étapes :



Remarque :

- Pour la deuxième étape , la base Et₃N permet de déprotéger l'azote après la SN .
- Pour favoriser cette deuxième étape on pourrait aussi augmenter la nucléophilie de l'azote en le transformant en amidure (par action d'une base / LDA)

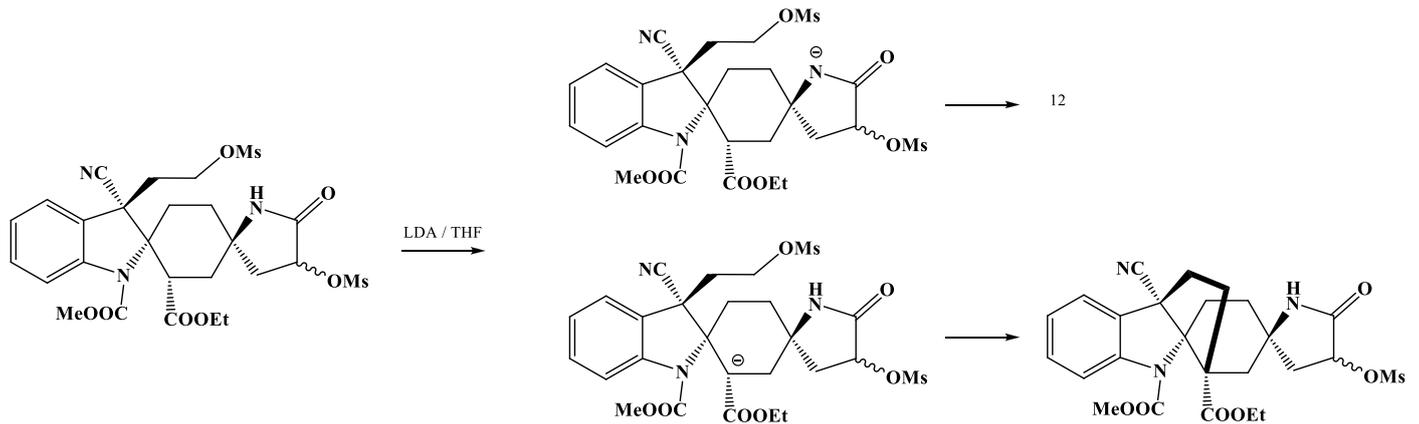
56. La réaction de substitution sur le mésylate peut être concurrencée par une réaction d'élimination qui conduirait à



...mais ce n'est pas la réponse attendue, on doit envisager le même type de « mécanisme » c'est-à-dire une autre SN.

Pour cela il faut qu'il y ait 2 sites nucléophiles potentiels. Par conséquent l'activation nucléophile de l'azote n'est pas une option ...

Après activation par MsCl, on se place en milieu basique pour obtenir l'amidure de l'amide, on observera une réaction sur les autres H à caractère acide, ..en alpha de l'ester. L'énolate qui en résulte constitue un nucléophile.

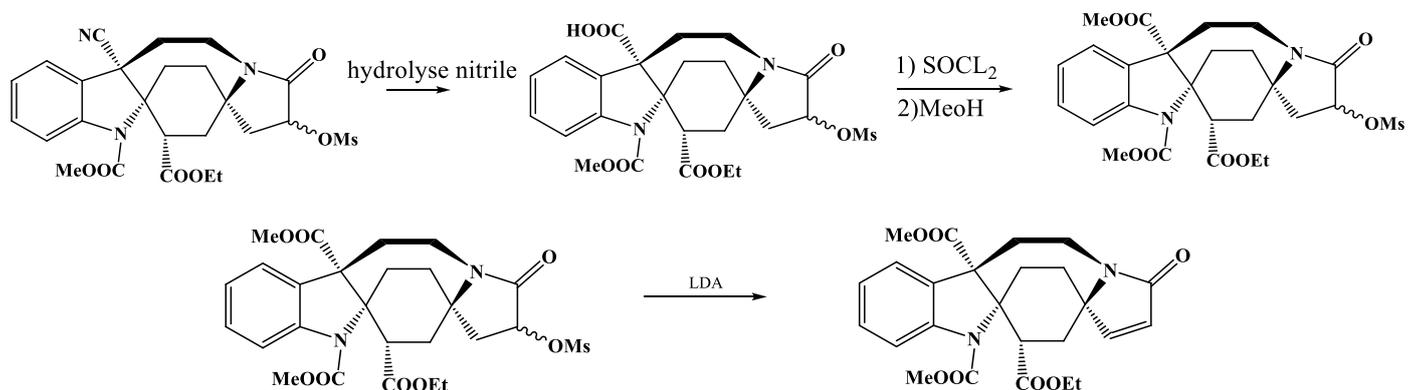


57. Il s'agit ici d'obtenir un ester à partir de l'acide issu de l'hydrolyse du nitrile. De nombreuses possibilités existent, la condition à indiquer impérativement est que l'acide **doit être activé pour faciliter la formation de l'ester.**

Compte tenu de la présence d'autres fonctions ester et du lactame, la protonation est plutôt à éviter, elle ne serait pas sélective.

On préférera une activation ex situ sous forme de chlorure d'acide.

La double liaison cyclique est obtenue par élimination sur le mésylate, réaction facile compte tenu de la stabilité de la double liaison par mésomérie.



L'ester méthylé pourrait être aussi obtenu par action du diazométhane ...

58. La méthode classique pour séparer deux énantiomères est la méthode de résolution de Pasteur.

Les configurations des centres stéréogènes sont définitivement fixées au niveau du composé 12 et la séquence précédente ne les affecte pas : la méthode de Pasteur peut être mise en oeuvre sur le composé 12.