

Première partie :*X PC 2023*

Détermination du mécanisme réactionnel pour une réaction d'échange de ligand

Q1. La loi d'Arrhénius s'écrit : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Il s'agit d'une loi **empirique** proposée pour interpréter les résultats expérimentaux : $\ln k$ est une fonction affine de $1/T$.

La relation d'Eyring est issue du **modèle de l'état de transition** proposé pour interpréter la dynamique d'une réaction à **l'échelle microscopique**.

Q2. On a $\Delta_r G^\ddagger = \Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger$ d'où $k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger}{RT}\right) C^{\Delta n}$

On en déduit : $\ln\left(\frac{k h}{k_B T}\right) = \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$

En d'autres termes $\ln\left(\frac{k h}{k_B T}\right)$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$ avec $\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R}$: coefficient directeur et $-\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$ ordonnée à l'origine.

Q3 et Q4

```
# XPC2023-regression lineaire.py
01| ##Régression linéaire avec polyfit
02| import numpy as np
03| import matplotlib.pyplot as plt
04| ## Valeurs des constantes
05| kB= 1.38e-23
06| R= 8.314
07| h = 6.63e-34
08|
09|
10| ## Résultats expérimentaux : valeurs des constantes d evitesse en
fonction de la température
11| T= np.asarray ([394.5,391.2,386.9,377.7,371.3,367.8,362.9])
12| k=np.asarray([5750,4582,3199,1832,1148,816,553])
13|
14| ## Grandeurs utilisées pour le modèle
15| x=1/T
16| y=np.log(h/kB)+np.log(x)+np.log(k)
17|
18| ##régression linéaire
19| coef=np.polyfit(x,y,1)
20| #a=coef[0]
21| #b=coef[1]
22| a,b= np.polyfit(x,y,1)
23| y_modele = a*x+b
24|
25| ## Tracé des courbes
26| plt.plot ( x,y,'+b',markersize=3,label='valeurs expérimentales')
27| plt.plot (x,y_modele,'r',markersize=1,label='modele linéaire')
28| plt.legend()
29| plt.xlabel("1/T")
30| plt.ylabel ("Y=ln(hk/kBT)")
31| plt.grid ()
32| plt.show()
33|
34| ## détermination des grandeurs thermodynamiques
35| DrH= int (-a*R)
36| DrS= int (b*R)
37| print ("valeur de l'enthalpie d'activation = " , DrH/1000, 'kJ/
mol')
38| print ("valeur de l'entropie d'activation = " , DrS,'J/K/mol')
```

Q5. Si on suppose que les trois mécanismes peuvent se produire simultanément, la vitesse de disparition du complexe s'exprime selon :

$$v = v_A + v_D + v_I = (k_A [H_2O] + k_D + k_I [H_2O]) [M] : k_{app} = k_A [H_2O] + k_D + k_I [H_2O]$$

Q6. Le signe de l'entropie de réaction peut être reliée à la variation du nombre d'entités, lui-même significative du désordre.

	Nombre d'entités Réactives	Nombre d'entités Produites	Signe de $\Delta_r S^\ddagger$
Mécanisme associatif A	2	1	< 0
Mécanisme dissociatif D	1	2	> 0
Mécanisme concerté I	2	2	$\simeq 0$

Q7. Par analogie aux relations de la thermodynamique classique: $\Delta_r V^\ddagger = \left(\frac{\partial \Delta_r G^\ddagger}{\partial P} \right)_T$

Ainsi :

$$\Delta_r V^\ddagger = - \frac{\partial}{\partial P} \left(RT \ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) \right)_T = - RT \frac{\partial}{\partial P} \left(\ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) \right)_T = - RT \frac{\partial}{\partial P} (\ln(k))_T = - RT \frac{\left(\frac{\partial k}{\partial P} \right)_T}{k}$$

$$\Delta_r V^\ddagger = - \frac{RT}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial P} \right)_T$$

Q8. $\Delta_r V^\ddagger$ a la même signe que $\Delta_r S^\ddagger$

Chemin passant par C, caractérisé par $\Delta_r V^\ddagger = -13,5 < 0$: mécanisme associatif (A)

Chemin passant par A caractérisé par $\Delta_r V^\ddagger = +13,5 > 0$: mécanisme dissociatif (D)

Chemin restant passant par B : mécanisme concerté I

Pour le mécanisme associatif A, ℓ_2 doit d'abord diminuer sans variation de ℓ_1 , puis ℓ_1 augmenter sans variation de ℓ_2 . Ainsi la coordonnée de réaction CR1 correspond à la diminution de ℓ_2 et CR2 à l'augmentation de ℓ_1 :

CR1 associé à la création de ℓ_2 et CR2 associé à la rupture de ℓ_1

Pour le mécanisme dissociatif D, on observe d'abord une augmentation de ℓ_1 puis la diminution de ℓ_2

Pour le mécanisme concerté I, il y a variation simultanée de ℓ_1 et de ℓ_2

Q9. Pour les mécanismes associatif et dissociatif, la variation du volume est liée au gain ou à la perte d'une molécule d'eau par entité de complexe. Ainsi, en valeur absolue, $\Delta_r V^\ddagger$ exprimé en mol^{-1} s'identifie au volume d'une mole d'eau.

En considérant que la masse volumique de l'eau liquide est 1000 g L^{-1} , $V_{\text{mol}}(\text{eau}) = 18 \text{ mL mol}^{-1}$

Soit pour le mécanisme associatif : $\Delta_r V^\ddagger = +18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Pour le mécanisme dissociatif $\Delta_r V^\ddagger = -18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Ces valeurs sont bien du même ordre de grandeur que $13,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Enfin pour le mécanisme concerté, la perte d'une molécule d'eau est compensée par le gain d'une autre molécule d'eau, soit $\Delta_r V^\ddagger \approx 0$.

Q10 A partir des réponses précédentes on peut proposer un mécanisme associatif pour In^{3+} et un mécanisme dissociatif pour Al^{3+} et Ga^{3+} .

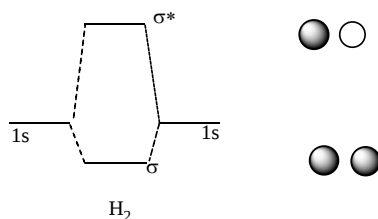
Q11. Pour l'ion Al^{3+} , $\Delta_r S^\ddagger > 0$ est bien compatible avec le mécanisme dissociatif.

Q12. Il apparaît que le mécanisme associatif est observé pour l'ion dont le rayon ionique est le plus grand : plus l'ion est volumineux et plus il sera possible à une molécule d'eau de venir se coordonner dans l'état de transition.

Rayons ioniques Al^{3+} : 68 pm Ga^{3+} : 76 pm In^{3+} : 94 pm

Intermédiaire réactionnel et compréhension de la nature des interactions orbitales.

Q13. L'orbitale de valence de l'atome d'hydrogène est l'orbitale 1s. L'interaction des deux orbitales 1s conduit aux deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 représentées sur le diagramme d'interaction ci-dessous :



Q14-16 Les propriétés de symétrie des orbitales par rapport au plan xOz sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

ϕ_1	ϕ_2		ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5
S	A		S	A	S

dx^2-y^2	dyz	dxy	dxz	dz^2
S	A	A	S	S

Q17. Si deux orbitales n'ont pas les mêmes propriétés de symétrie par rapport au plan xOz, leur recouvrement sera nul

....mais si on observe les mêmes propriétés de symétrie, il faut rester prudent ; les propriétés de symétrie par rapport à d'autres plans pourraient être différentes.

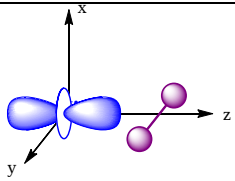
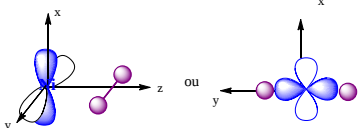
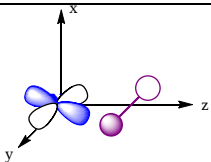
Exemple

	$dxy - \phi_1$	$dxy - \phi_2$	$dxz - \phi_1$
Recouvrement	S = 0	S = 0	S = 0

Finalement :

	dx^2-y^2	dyz	dxy	dxz	dz^2
ϕ_1	v	0	0	0	v
ϕ_2	0	v	0	0	0
ϕ_3	v	0	0	v	v
ϕ_4	0	v	v	0	0
ϕ_5	v	0	0	v	v

Q18. Les interactions concernant les orbitales de H_2 sont les suivantes :

$\phi_1 - dz^2$		Recouvrement axial	H_2 nucléophile
$\phi_1 - dx^2-y^2$		Recouvrement axial	H_2 nucléophile
$\phi_2 - d_{yz}$		Recouvrement latéral	H_2 électrophile

H_2 intervient comme nucléophile s'il est capable d'apporter un doublet d'électrons , pour cela il faut que l'orbitale engagée soit ϕ_1 .

De même , si l'interaction implique ϕ_2 , orbitale vacante pouvant accepter un doublet d'électrons , H_2 intervient comme électrophile

Q19. Orbitale Ψ_1 : on reconnait l'orbitale ϕ_2 de H_2 , antiliante

C'est l'orbitale résultant du recouvrement en phase de ϕ_2 et dyz : liante

Orbitale Ψ_3 : cette orbitale n'implique aucune des orbitales de H_2

On reconnait la dxz

C'est l'orbitale résultant du recouvrement en phase de ϕ_5 (développée sur B) et dxz : liante

Les orbitales Ψ_2 et Ψ_4 ne sont pas développées sur H_2

Q20. La présence d'électrons sur l'orbitale Ψ_1 suppose un transfert d'électrons du complexe $Ni P_2 B$ vers H_2 , ce qui revient à « peupler une antiliante » , d'où un affaiblissement de la liaison $H - H$ et donc une augmentation de la longueur de la liaison .

Q21. En respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Kleschkowski , on obtient :

$Ni : [_{18}Ar)]4s^23d^8$

Soit **10 électrons de valence** .

Compte tenu des indications , on compte aussi 10 électrons sur les orbitales de la figure 7 . Par conséquent

$$\boxed{do (Ni) = 0}$$

Q22. Pour le mécanisme 1 -en une seule étape – la distance entre les 2 H augmente lors du passage de 1 à l'état de transition et lors du passage de l'état de transition au produit 2 . Parallèlement la distance B- H_b diminue : **la liaison B-H se forme tandis que la liaison H-H se rompt.**

En ce qui concerne la liaison Ni-H , sa distance diminue lors du passage du réactif 1 à l'état de transition et augmente lors du passage de l'état de transition au produit 2 .

Pour le mécanisme 2 – en deux étapes- la distance H_a – H_b reste pratiquement inchangée entre le réactif 1 et l'intermédiaire Int : la première étape du mécanisme n'implique pas H₂ .

Par contre lors du passage de Int au produit 2 on observe une augmentation de la distance H_a-H_b : **la liaison H_a-H_b se rompt au cours de la deuxième étape.**

En ce qui concerne la liaison Ni-H_b , sa distance reste pratiquement inchangée entre le réactif 1 et l'intermédiaire Int et diminue lors du passage de l'intermédiaire Int au produit 2 .

Q23. Mécanisme 1 : on observe la rupture de la liaison H-H et une insertion de H_b dans la liaison Ni-B puis que la distance B-H_b diminue .

Mais la distance Ni-H_b n'est pas modifiée ; on peut proposer une rotation du H_b autour du nickel .

Mécanisme 2 : Au cours de la première étape , seule la distance B-H_b diminue considérablement : on peut envisager une rotation de la molécule H_a-H_b autour du nickel de façon à rapprocher H_b du bore .

Au cours de la deuxième étape , la forte augmentation de la distance H_a- H_b traduit la rupture de cette liaison .Pour cela on peut imaginer que pendant que H_b se rapproche du bore , H_a tourne autour du nickel mais à l'opposé de H_b d'où ensuite la rupture .

24 . Il s'agit de l'addition oxydante .

Structure de l'enzyme et interactions avec le substrat .

Q25. En se basant sur les représentations des acides aminés fournies :

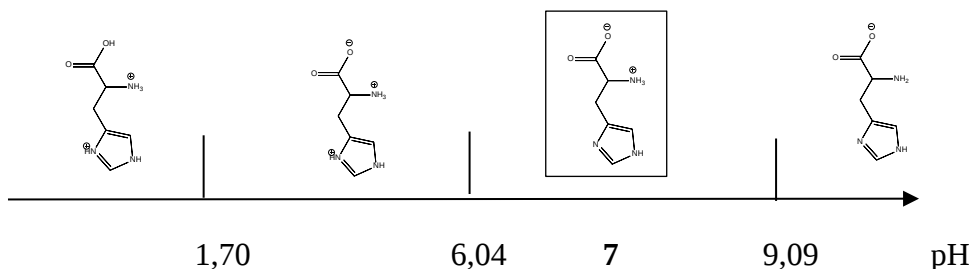
Position 86 : Histidine

Position 200 : phénylalanine

Position 201 : acide glutamique

Q26 . En se basant sur les domaines de prédominance , on obtient

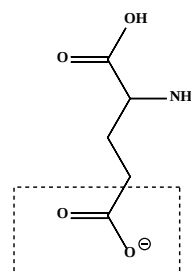
Histidine :



De même :

Phénylalanine : pas d'acidité sur la chaîne latérale

Acide glutamique



Q27. On peut (toujours) envisager des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogène .

3.II Synthèse d'un inhibiteur des enzymes de type PNP

Q28. La réponse à cette question nécessite d'analyser les transformations réalisées au cours de chaque étape .

Etape	Caractéristiques Transformation	Conditions opératoires
A 8 → 7	Acétalisation 8 intervient comme diol : il faut introduire la propanone	6 On réalise une transacétalisation
B 7 → 6	Réduction d'un ester (lactone) en alcools primaire Réactif classique : LiAlH_4	4
C 6 → 5	Formation d'ester sulfonique Schéma classique : $\text{ROH} + \text{MsCl} (\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}) + \text{base}$	2
D 5 → 4	Substitution nucléophile sur les mésylates à l'aide d'un nucléophile azoté	5
E 3 → 2	Réduction d'un aldéhyde en alcool primaire . LiAlH_4 et NaBH_4 sont des réducteurs potentiels Mais NaBH_4 ne pourrait pas réduire l'ester : on associe LiAlH_4 à l'ester et NaBH_4 à cette étape	1
F 2 → 1	Il s'agit d'une étape de déprotection de l'amine analogue à celle d'un alcool protégé sous forme d'éther benzylique : le réactif à privilégier est H_2	3

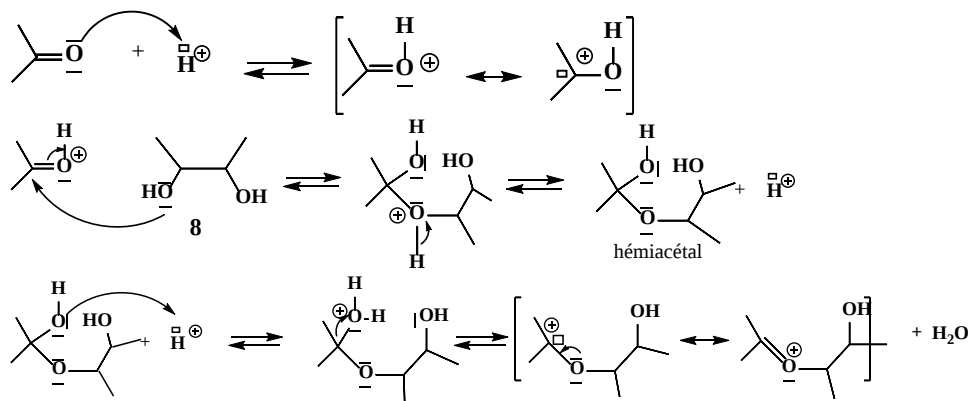
Q29. La transformation de 8 en 7 est une acétalisation pour laquelle on peut proposer les conditions classiques :

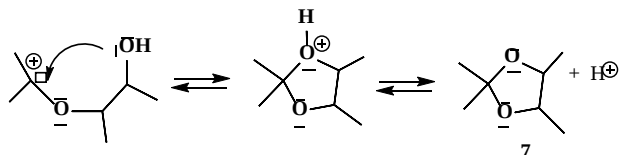
Réactif : acétone ou propanone CH_3COCH_3

Catalyseur : acide tel que l'APTS

Montage permettant d'optimiser le rendement en acétal : montage de Dean Stark .

Mécanismeen se limitant aux parties utiles (le composé 8 intervient en tant que diol)

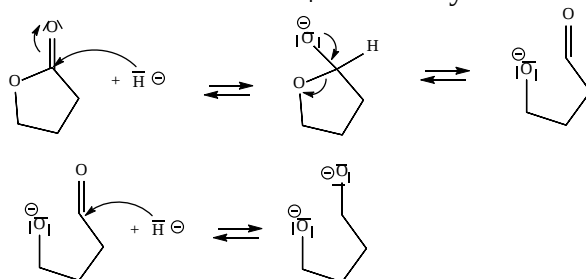




Q30 . La transformation de 7 en 6 consiste à réduire la lactone ou ester cyclique , l'agent réducteur est LiAlH_4

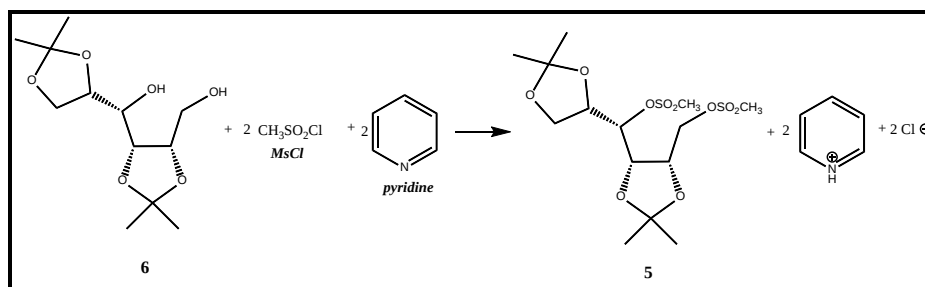
Mécanisme classique pour Nu + ester : addition suivie d'élimination .

En se limitant aux parties utiles et en assimilant LiAlH_4 à un ion hydruure :



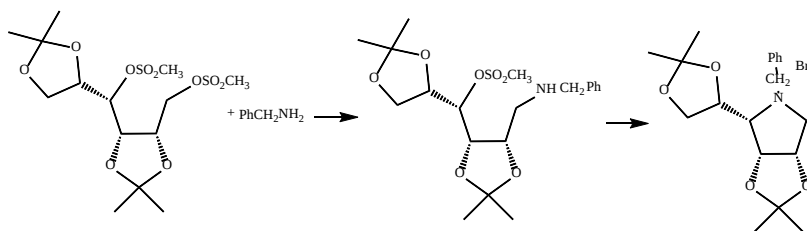
Une dernière étape d'hydrolyse acide permet de générer les deux fonctions alcool.

Q31. Il s'agit ici de donner une équation bilan : la conservation de la matière et des charges doit être respectée



La DMAP est un catalyseur , elle ne doit pas apparaître dans l'équation bilan .

32. Les esters sulfoniques constituent une forme activée des alcools et plus précisément une activation électrophile , ce qui favorise les réactions de substitution nucléophile . La benzylamine PhCH_2NH_2 est une espèce nucléophile . Ainsi la transformation de **5 en 4** est une réaction de substitution nucléophile ; plus précisément , on doit envisager 2 substitutions nucléophiles successives , la deuxième étant intramoléculaire .

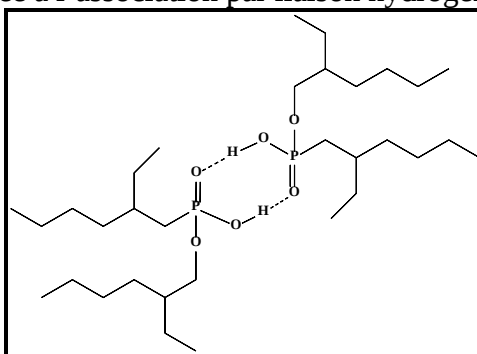


Le carbone porteur du groupe mésylate OMs étant primaire , le mécanisme le plus probable est un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$.

Deuxième partie : Séparation des terres rares par extraction liquide-liquide

Q33. Les longues chaînes augmentent le caractère hydrophobe .

Q34. La dimérisation de RH est liée à l'association par liaison hydrogène .



► A comparer à la structure dimérique des acides carboxyliques

Q35. En phase aqueuse , RH se trouve sous la forme RH ou R^- , soit $C_{aq} = [RH_{(aq)}] + [R^-]$

Par ailleurs $K_a = \frac{[R^-][H_3O^+]}{[RH_{aq}]C^\circ}$ ou $\frac{[R^-]}{[RH_{aq}]C^\circ} = K_a \frac{C^\circ}{[H_3O^+]}$

On en déduit $C_{aq} = [RH_{aq}] \left(1 + \frac{C^\circ}{[H_3O^+]} K_a \right)$ (R2)

Q36. En phase organique , RH peut se trouver sous la forme RH_{org} , $(RH)_{2(org)}$; on a alors $C_{org} = [RH_{(org)}] + 2 [(RH)_{2(org)}]$

Par ailleurs $K_P = \frac{[RH_{(org)}]}{[RH_{(aq)}]}$ et $K_{dim} = \frac{[(RH)_{2(org)}]C^\circ}{[RH_{(org)}]^2}$

Enfin , $pH < 2$ se situe dans le domaine où RH est majoritaire par rapport à R^- : $C_{aq} \approx [RH_{(aq)}]$

On obtient alors :

$$D_{RH} = \frac{[RH_{(org)}] + 2[(RH)_{2(org)}]}{[RH_{(aq)}]} = \frac{[RH_{(org)}]}{[RH_{(aq)}]} + 2 \frac{[(RH)_{2(org)}]}{[RH_{(aq)}]} = K_P + 2 \frac{[(RH)_{2(org)}]}{[RH_{(org)}]^2} \frac{[RH_{(org)}]^2}{[RH_{(aq)}]}$$

$$D_{RH} = K_P + 2K_{dim}K_P^2 \frac{[RH_{(aq)}]}{C^\circ}$$

Soit finalement $D_{RH} = K_P + 2K_{dim}K_P^2 \frac{C_{(aq)}}{C^\circ}$ (R3)

Q37. On a $B = K_P$ et $A = 2K_{dim}K_P^2$ soit $K_P = 178 = 1,8.10^2$ et $K_{dim} = 2,2.10^4$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre K_{dim} , on peut considérer que la dimérisation est quantitative , ce qui revient à négliger RH_{org} devant $(RH)_{2(org)}$

Par ailleurs , d'après la valeur de K_P , on a $[RH_{(aq)}] = 5,6.10^{-3} [RH_{(org)}]$

Soit finalement $[RH_{(aq)}] \ll [RH_{(org)}] \ll [(RH)_{2(org)}]$.

On en déduit $C_{org} = [RH_{(org)}] + 2 [(RH)_{2(org)}] \approx 2 [(RH)_{2(org)}]$

$$C_R = [RH_{(aq)}] + [R^-_{(aq)}] + [RH_{(org)}] + 2 [(RH)_{2(org)}] \approx [RH_{(aq)}] + 2 [(RH)_{2(org)}]$$

$$C_R \approx 2 [(RH)_{2(org)}]$$

En conclusion $[(RH)_2(ORG)] = C_R / 2$ et $C_{ORG} \approx C_R$: le ligand reste en totalité en phase organique (il n'y a pas de transfert de ligand vers la phase aqueuse)

Q38. Conformément à ce qui précède, pour que le ligand ne se trouve qu'en phase organique, il faut se placer dans les conditions de pH décrites, **c'est-à-dire $pH < 2$** .

Par ailleurs, une façon de déplacer la réaction (E4) dans le sens direct consiste à introduire un des réactifs en excès : il est préférable d'introduire le ligand RH en excès.

On note M_{ORG} le complexe $MR_3.(RH)_3$

La grandeur D_M est définie selon $D_M = \frac{[M_{ORG}]}{[M^{3+}]}$

D'autre part : $K_{ex M} = \frac{[M_{ORG}][H^+]^3}{[M^{3+}][(RH)_2(ORG)]^3} = \frac{D_M[M^{3+}][H^+]^3}{[M^{3+}][(RH)_2(ORG)]^3}$

On retrouve l'expression donnée dans l'énoncé :

$\log(K_{ex M}) = \log(D_M) + 3 \log\left(\frac{[H^+]}{C^\circ}\right) - 3 \log\left(\frac{[(RH)_2(ORG)]}{C^\circ}\right)$

$$\text{Ou } \log(D_M) = \log(K_{ex M}) + 3 pH + 3 \log\left(\frac{[(RH)_2(ORG)]}{C^\circ}\right) \quad (R5)$$

Q39. En premier lieu, on peut vérifier que pour toutes les concentrations en acide nitrique utilisées, on a bien $pH < 2$ ($[H^+] > 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

En abscisse les valeurs de $\log([(RH)_2(ORG)])$ sont bien compatibles avec $[(RH)_2(ORG)] = C_R / 2$

La grandeur $\log D_M - 3pH$ apparaît bien comme une fonction affine de $\log\left(\frac{[(RH)_2(ORG)]}{C^\circ}\right)$ **mais ce n'est pas tout à fait conforme au modèle puisque le coefficient directeur de la droite n'est pas rigoureusement égal à 3**.

De plus, pour un cation, toutes les droites devraient avoir la même ordonnée à l'origine, en d'autres termes, les droites devraient être confondues, ce qui n'est pas le cas.

Le métal le mieux extrait est celui pour lequel la valeur de D_M est la plus élevée dans les mêmes conditions de pH et de C_R : il s'agit de l'**yttrium**.

Q40. La constante d'extraction se déduit de l'ordonnée à l'origine des droites portées sur le graphe.

Pour un cation, on assimilera la valeur de la constante à la valeur moyenne des valeurs déterminées pour chacun des pH envisagés.

A.N : pour $M = Y$, ordonnée à l'origine 1 : $\log K_{ex Y} = 1$ et

$$\boxed{K_{ex,Y} = 10}$$

Pour $M = Eu$, ordonnée à l'origine -1,4 : $\log K_{ex,Eu} = -1,4$

$$\boxed{K_{ex,Eu} = 3,9 \cdot 10^{-2}}$$