

Formation et ouverture d'époxydes pour l'élaboration de structures originales

Les époxydes sont des composés hétérocycliques à trois chaînons comprenant une liaison simple carbone-carbone et un atome d'oxygène (figure 1). Leur haute réactivité permet, lorsqu'elle est correctement utilisée, d'accéder rapidement à des structures élaborées. Ce sujet propose de s'intéresser à la formation et aux ouvertures d'époxydes, notamment au travers des synthèses de la taxusine, un intermédiaire clé de la synthèse du taxol, et de l'éthéromycine. Ces synthèses ont été respectivement proposées par Robert A. HOLTON et coll. (*J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6558) et Ian PATERSON (*Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5301).

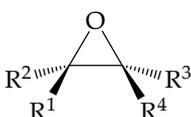


FIGURE 1 — Représentation générique d'un époxyde.

L'énoncé reproduit avec la plus grande fidélité possible les conditions opératoires mises en œuvre par les auteurs des travaux de recherche dont s'inspire ce sujet.

1. Quel type de réactivité les époxydes présentent-ils ? Expliquer pourquoi cette réactivité est exaltée en milieu acide.

PARTIE 1 – La synthèse de la taxusine, un intermédiaire vers le taxol

Le taxol, présenté à la figure 2, est une molécule largement étudiée en biologie pour ses activités inhibitrices de la dépolymérisation des microtubules, ce qui bloque la mitose cellulaire. Cette formidable activité biologique a été mise au service de la médecine, notamment en chimiothérapie, principalement pour le traitement des cancers des poumons, du sein et des ovaires.

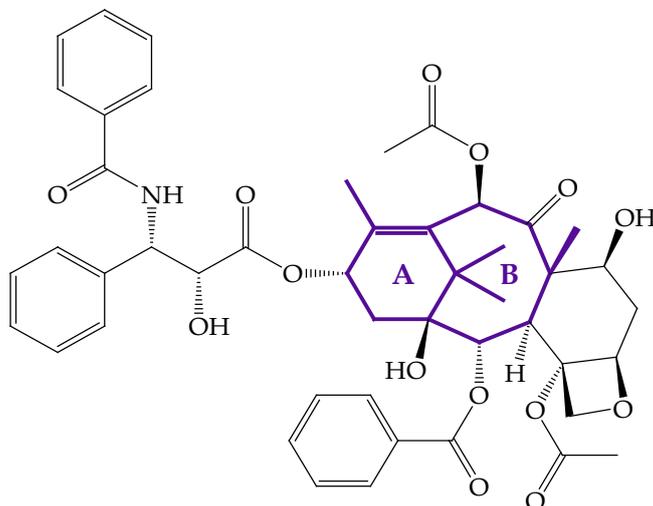
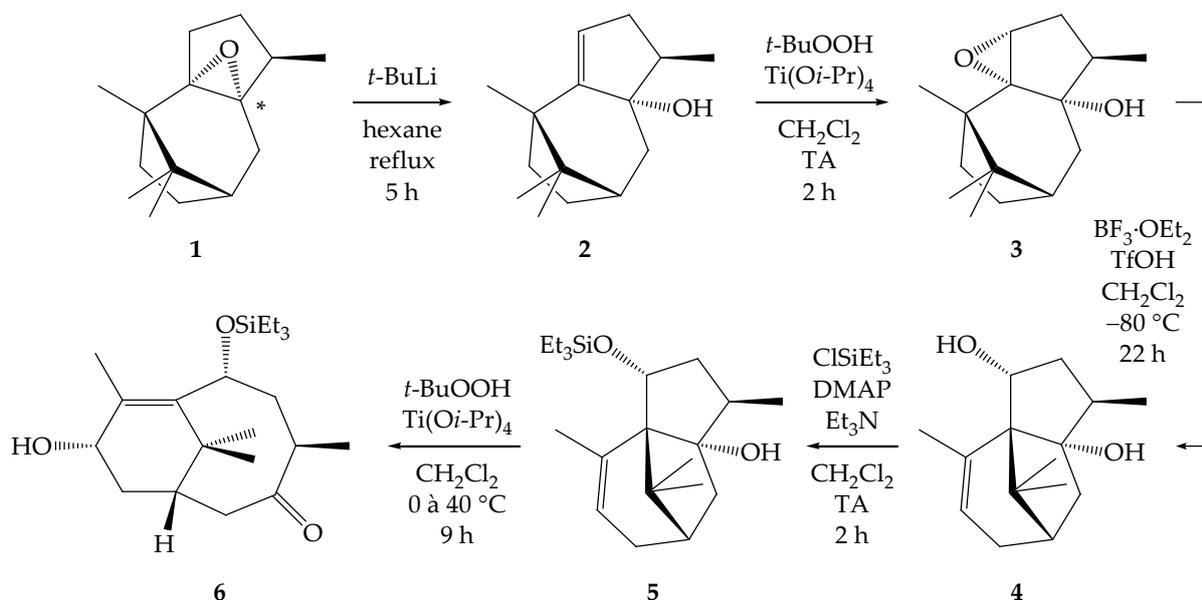


FIGURE 2 – Structure du taxol.

De nombreuses synthèses totales de ce composé ont été proposées. Nous nous cantonnerons dans ce sujet à la synthèse du bicyclic AB proposée par HOLTON, dont la stratégie repose sur une alternance entre formations et ouvertures d'époxydes. Elle se décompose selon le schéma synthétique suivant :



TA : température ambiante – *t*-Bu : *tert*-butyle – *i*-Pr : isopropyle –
TfOH : acide trifluorométhanesulfonique – DMAP : *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine.

FIGURE 3 – Schéma de la synthèse du bicyclic AB.

2. Combien de centres stéréogènes contient le composé **1** ? En prenant en compte les contraintes géométriques induites par la présence des cycles, combien de stéréo-isomères du composé **1** existe-t-il ?

3. Donner, en justifiant à l'aide des règles de CAHN, INGOLD et PRELOG, le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone du composé **1** marqué d'une étoile (*) sur la figure 3.

4. Le milieu réactionnel contenant le composé **1**, le *t*-BuLi et l'hexane est porté à reflux pendant 5 heures. Proposer un schéma du montage de la réaction en adéquation avec les conditions opératoires décrites.

5. Sachant que le *tert*-butyllithium *t*-BuLi est utilisé comme base forte, proposer un mécanisme expliquant le passage de **1** à **2**. On prendra soin de justifier la régiosélectivité de la réaction. Justifier l'emploi du *tert*-butyllithium par rapport à une base moins encombrée telle que le *n*-BuLi (figure 4).

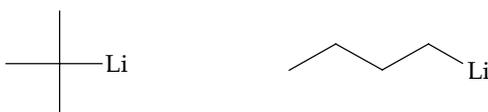


FIGURE 4 — Structures du *t*-BuLi (à gauche) et du *n*-BuLi (à droite).

6. Lors du passage de l'époxyde **3** au composé **4**, les auteurs ont utilisé du diéthyléthérate de trifluorure de bore $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

Le trifluorure de bore BF_3 est un composé très réactif. Quel type de réactivité présente ce composé ? En déduire la raison pour laquelle ce dernier est stocké dans l'éther diéthylique.

7. Proposer un mécanisme pour le passage de **3** à **4**. Quel est le rôle du trifluorure de bore ? On précise que TfOH (acide trifluorométhanesulfonique $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) est un acide de BRØNSTED qui n'intervient qu'à la dernière étape.

8. Dans leur publication, les auteurs ont caractérisé le composé **4** avec la donnée suivante :

$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{25} = +67 \text{ (CHCl}_3\text{)}.$$

Comment s'appelle cette grandeur ? La valeur numérique est donnée dans son unité usuelle, et a ici volontairement été omise. Préciser cette unité ainsi que la signification des symboles « 25 » et « Hg ».

DMAP est l'écriture abrégée de *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (figure 5).

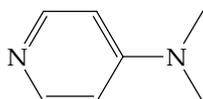


FIGURE 5 — Structure de la *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine (DMAP).

9. Justifier le caractère nucléophile de la DMAP en donnant ses formules mésomères. Proposer un mécanisme réactionnel pour la formation de **5** à partir de **4** sachant que la première étape du mécanisme consiste en l'action de la DMAP (introduite en quantité catalytique) sur le chlorotriéthylsilane. On notera, de façon simplifiée, R-OH le composé **4** afin d'alléger l'écriture du mécanisme. Quel est le rôle de la triéthylamine ?

10. Expliquer la sélectivité observée lors de la formation de 5 à partir de 4.

11. Le passage de 5 à 6 commence par la formation de l'intermédiaire 5' (figure 6). Proposer un mécanisme pour passer de 5' à 6. On pourra s'aider en numérotant les atomes de carbone.

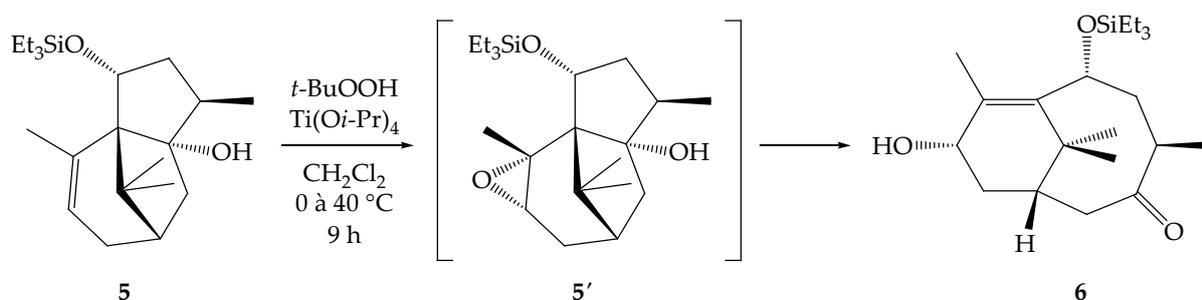


FIGURE 6 — Transformation de 5 en 6 via l'intermédiaire 5'.

PARTIE 2 — La synthèse de l'éthéromycine

Les époxydes permettent de modifier aisément et sélectivement les structures polycycliques, mais ils peuvent aussi s'avérer très utiles pour générer, *via* des réactions en cascade, des structures polyéthérées plus complexes. La synthèse de l'éthéromycine proposée par PATERSON repose sur cet aspect de la réactivité des époxydes. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la formation du composé 7 (figure 7) qui constitue un modèle de référence pour la synthèse de l'éthéromycine, un ionophore d'origine naturelle utilisé comme antibiotique.

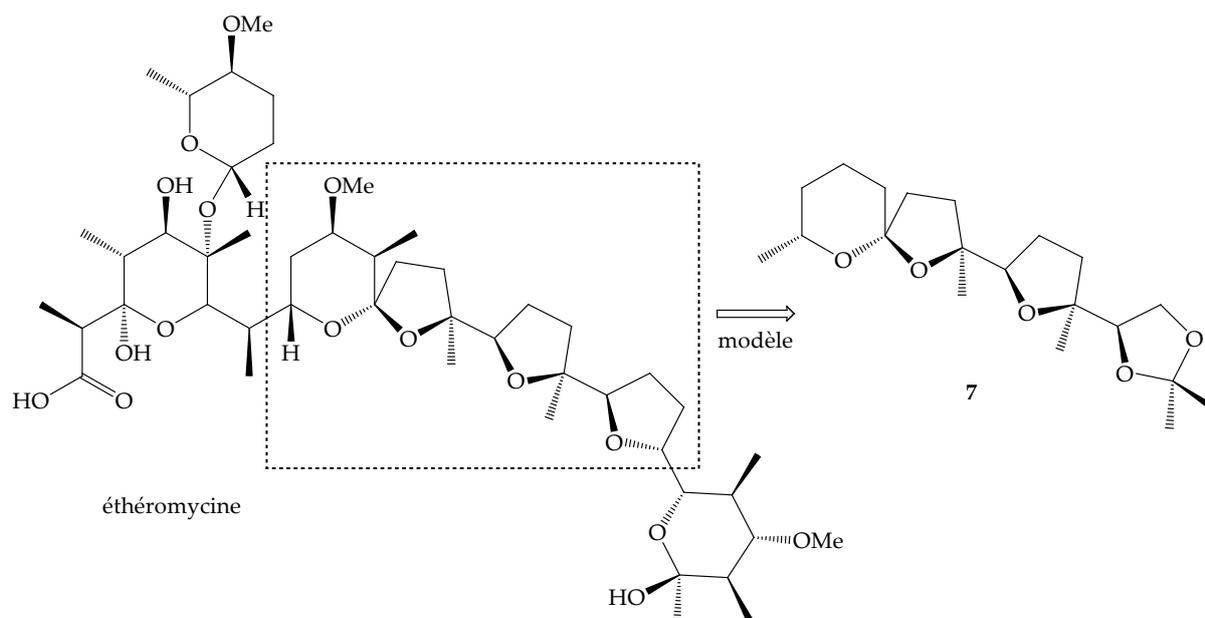


FIGURE 7 — Le composé 7 comme modèle de l'éthéromycine.

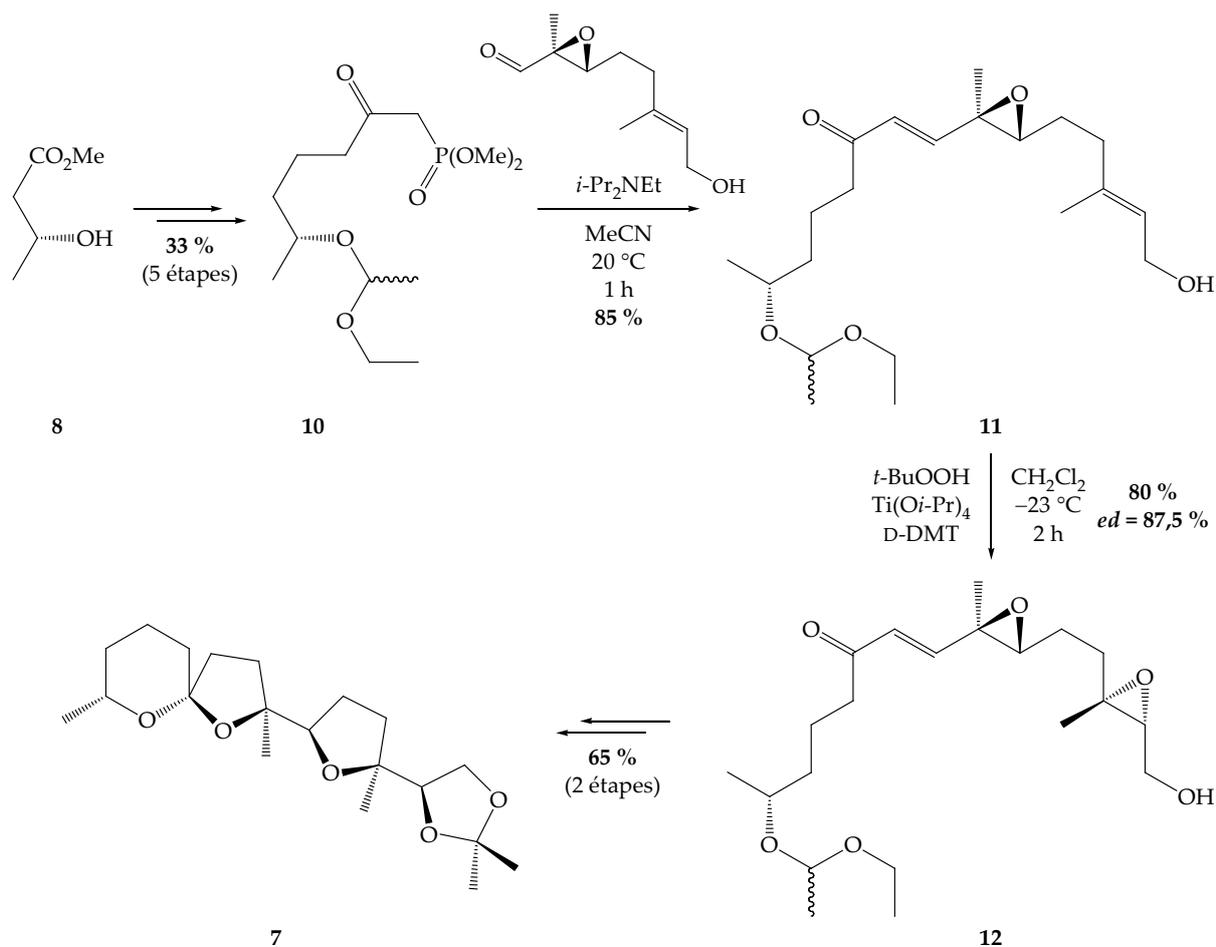


FIGURE 8 — Schéma de la synthèse du composé 7.

On rappelle que le symbole \sim désigne une liaison simple entre deux atomes impliquant un centre stéréogène dont les deux configurations absolues sont présentes.

12. Quel est le rendement global de la synthèse du composé 7 à partir de 8, présentée à la figure 8 ? Quel est le rendement moyen de chaque étape ? Commenter.

La synthèse du composé 7 commence par la formation du squelette carboné à partir du β -hydroxy-ester 8. Ce dernier subit dans un premier temps une protection en milieu acide (PPTS = *para*-toluène-sulfonate de pyridinium) qui conduit à 9 (figure 9).

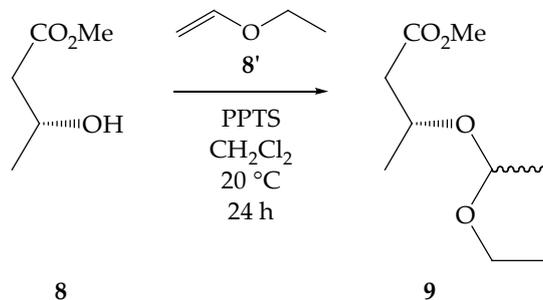


FIGURE 9 — Transformation de 8 en 9.

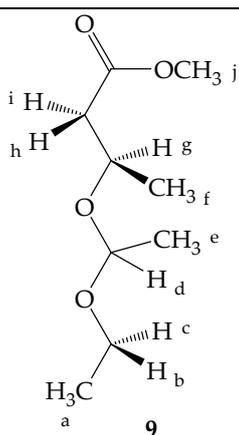
13. Après avoir discuté des sites de protonation de l'éther d'énol 8', proposer un mécanisme pour le passage de 8 à 9 permettant de justifier la régiosélectivité observée.

14. Pourquoi les auteurs ont-ils privilégié l'emploi d'un acide faible comme le PPTS par rapport à un acide fort tel que l'APTS (acide *para*-toluènesulfonique) ?

Le spectre de RMN ^1H du composé **9** présente les signaux suivants :

index	déplacement chimique δ /ppm	intégration relative	multiplicité spectrale	constante(s) de couplage J /Hz
1	1,16	3	doublet	6,8
2	1,20	3	triplet	8,0
3	1,39	3	doublet	6,8
4	2,39	1	doublet de doublets	12,4 7,0
5	2,59	1	doublet de doublets	12,4 7,0
6	3,70	3	singulet	—
7	3,88	2	quadruplet	8,0
8	4,03	1	triplet de quadruplets	7,0 6,8
9	4,72	1	quadruplet	6,8

15. Analyser le spectre de RMN ^1H en attribuant (dans la mesure du possible) chaque signal correspondant au(x) noyau(x) du(des) atome(s) d'hydrogène. La présence d'un centre stéréogène dans la molécule peut rendre non équivalents deux noyaux d'atomes d'hydrogène d'un groupe méthylène CH_2 qui, en l'absence de celui-ci, seraient isochrones et admettraient le même signal. Justifier la multiplicité de l'index 8.



index	attribution H^i
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

Les deux prochaines questions portent sur le passage de **9** à **10** (figure 10).

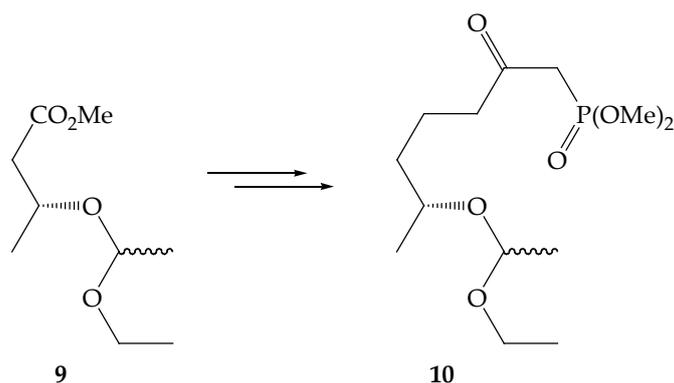


FIGURE 10 — Transformation de **9** en **10**.

On considère dans un premier temps le β -cétoester et le dianion correspondant, représentés à la figure 11.



FIGURE 11 — β -cétoester étudié (à gauche) ainsi que le dianion correspondant (à droite).

16. Comparer, en justifiant la réponse, l'acidité des atomes d'hydrogène situés en α et en β de la fonction ester.

Seul le passage par un dianion (figure 11) permet d'orienter la régiosélectivité en γ lors d'une C-alkylation du β -cétoester. Proposer des conditions opératoires afin de former le dianion comme intermédiaire réactionnel.

17. ☒ Le passage de **9** à **10** est réalisé en quatre étapes dans la publication d'origine. En utilisant la question précédente, proposer une suite réactionnelle pour cette transformation. On pourra utiliser tous les réactifs usuels en chimie organique, ainsi que le composé **9'** dont la structure est donnée à la figure 12. On précise que le composé **9'** intervient seulement lors de la dernière étape de la suite réactionnelle.

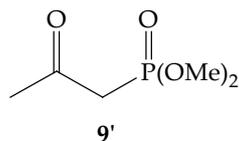
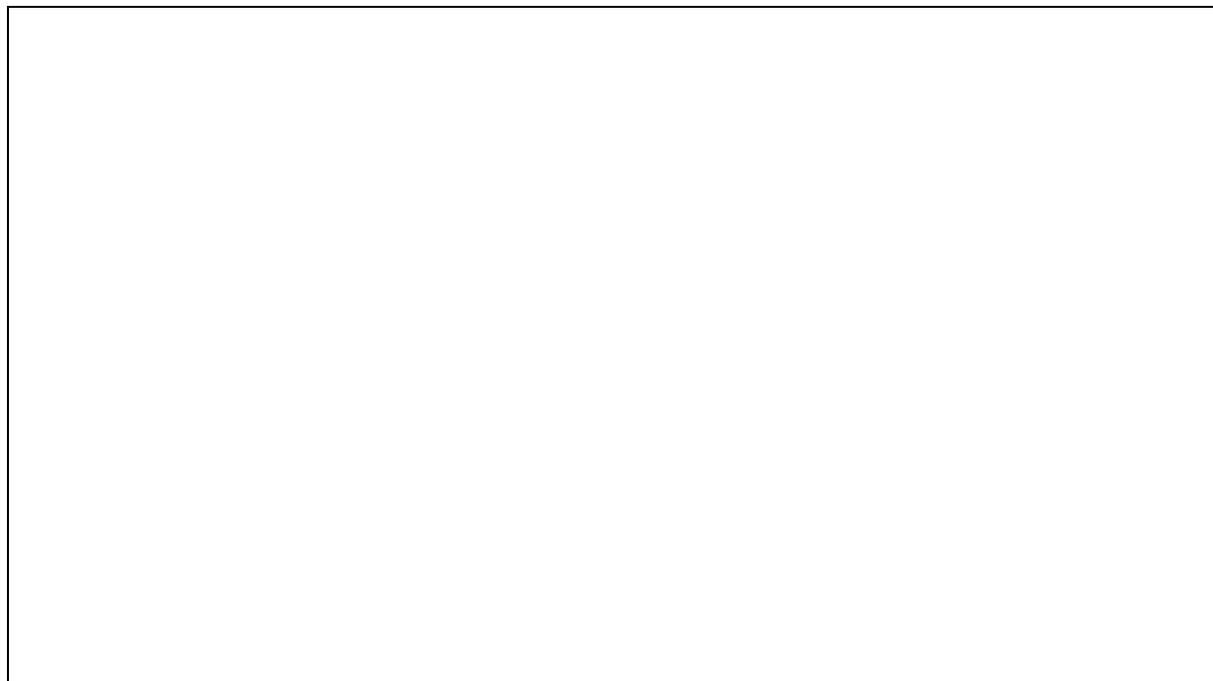
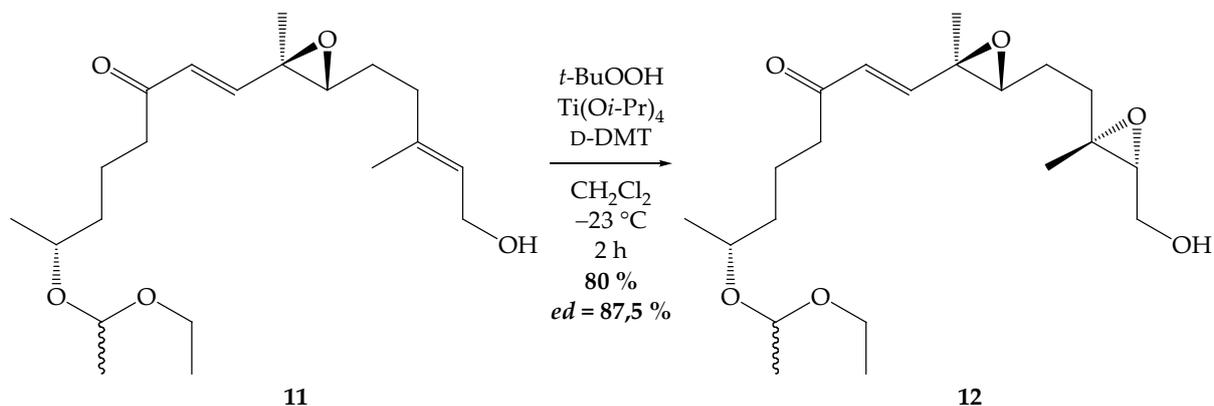


FIGURE 12 — Représentation du composé 9'.



On étudie à présent la transformation de **11** en **12**, dont les conditions opératoires sont rappelées à la figure 13.

FIGURE 13 — Transformation de **11** en **12**.

Dans les questions suivantes, nous allons nous intéresser à la sélectivité de cette réaction.

La réactivité de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle *t*-BuOOH dépend du milieu réactionnel dans lequel la réaction est menée. Ainsi, la sélectivité de la réaction peut être modulée selon les conditions opératoires choisies.

On se propose d'étudier dans un premier temps la transformation suivante (figure 14), qui se déroule en milieu basique :

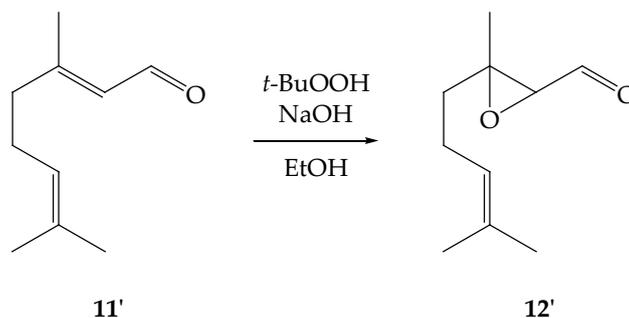
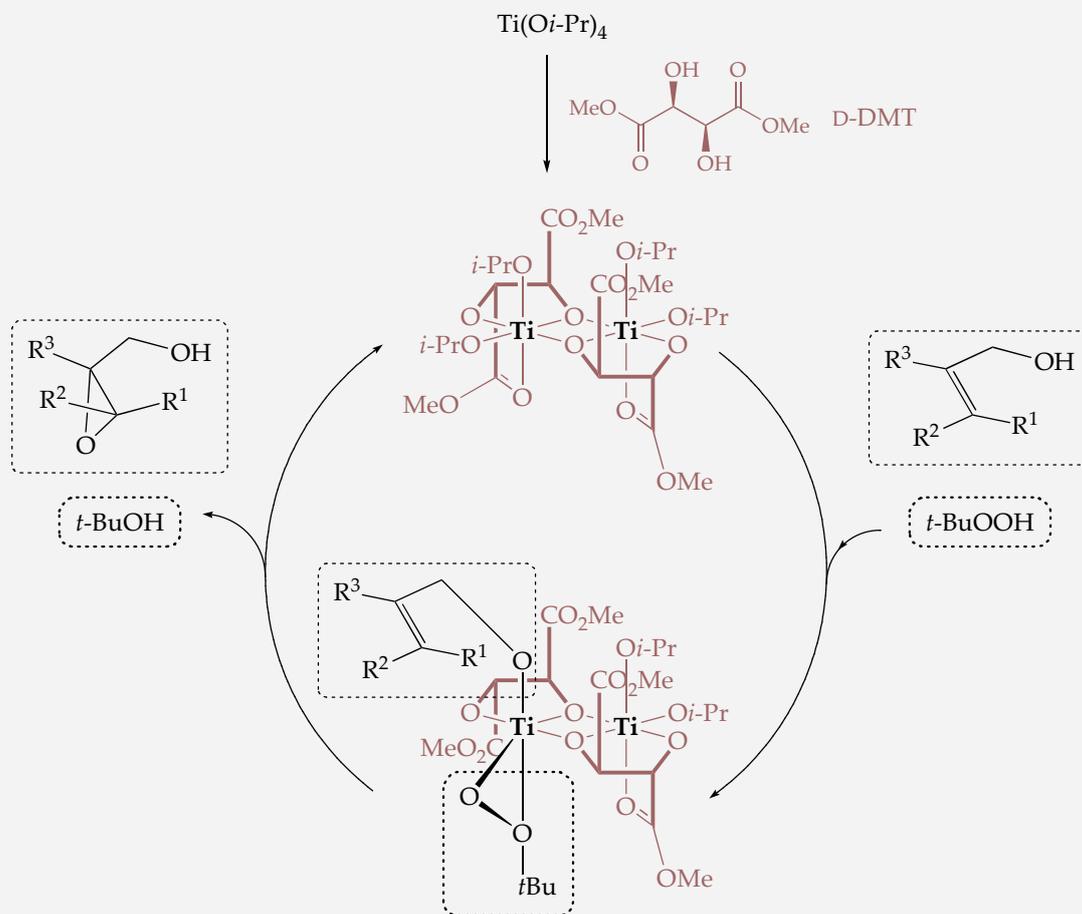


FIGURE 14 — Transformation de **11'** en **12'**.

18. En présence d'hydroxyde de sodium, l'action de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle sur le citral **11'** entraîne la formation de l'époxyde **12'**. Après avoir indiqué les sites électrophiles du composé **11'**, proposer un mécanisme pour la formation de **12'** à partir de **11'**.
On indique que le pK_a du couple $t\text{-BuOOH}/t\text{-BuOO}^-$ vaut 12,8.

19. Lors de la transformation de **11** en **12**, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle est employé dans des conditions différentes, permettant ainsi la formation d'époxyde non pas sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$ de l'énone, mais sur celle de l'alcool allylique. À la lumière du document 1, expliquer la chimiosélectivité de la réaction qui transforme **11** en **12**.
Quel(s) produit(s) aurait-on obtenu(s) en l'absence d'agent chiral D-DMT ? Comment aurait-on pu obtenir l'autre stéréo-isomère ?

La réaction d'époxydation asymétrique, qui implique un alcool allylique, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle (*t*-BuOOH), l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$) et un agent chiral tel que le D-diméthyltartrate (D-DMT), a été mise au point par Karl Barry SHARPLESS, récompensé par le prix Nobel de chimie pour ses travaux en 2001. Le mécanisme de la réaction (représenté de façon simplifiée ci-dessous) passe par un intermédiaire réactionnel clé impliquant les quatre composés.



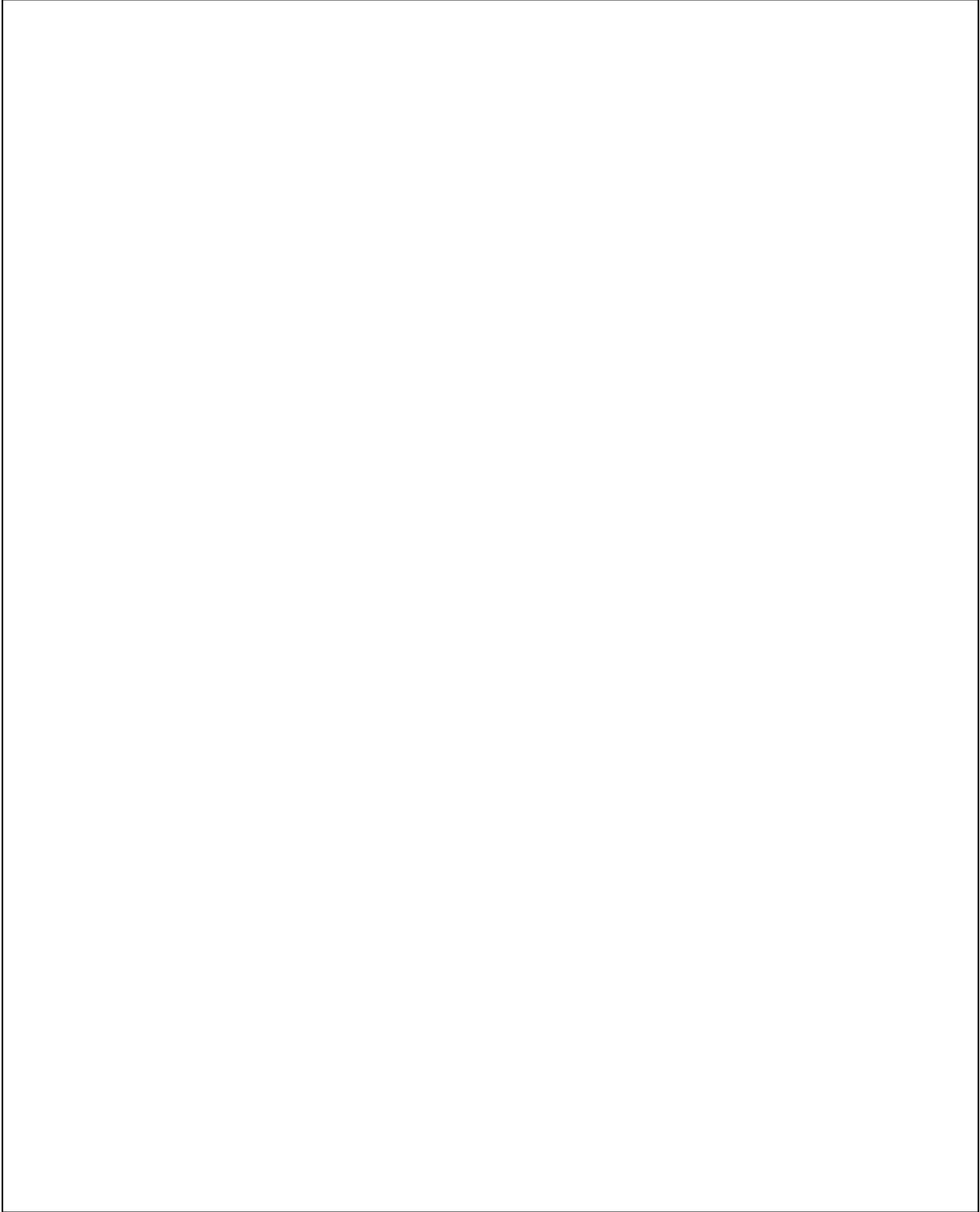
DOCUMENT 1 — Époxydation asymétrique de K. B. SHARPLESS.

20. On définit l'excès diastéro-isomérique, noté ed , par

$$ed = |x_1 - x_2|$$

où x_1 et x_2 sont les proportions de chaque diastéro-isomère. Déterminer les proportions de chacun des deux diastéro-isomères obtenus lors de la réaction permettant de passer du composé **11** au composé **12** avec un ed de 87,5 %.

numéro de candidat :



Billes magnétiques au service de la dépollution de l'eau

La pollution de l'eau est un problème majeur qui présente des risques conséquents pour la vie humaine et la vie aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées mais intimement liées à l'activité humaine : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles.

Les procédés basés sur le phénomène d'adsorption sont reconnus comme un des moyens les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques. Nous nous intéresserons ici à un matériau original, se présentant sous la forme de billes sphériques dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre.

Ce matériau est formé d'une matrice de polymère organique (chitosane) à l'intérieur duquel sont confinées des nanoparticules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les propriétés magnétiques de ces billes facilitent leur manipulation et peuvent permettre à terme l'extraction d'un polluant dans un milieu naturel. Notre démarche est ici d'étudier les propriétés d'adsorption d'un polluant modèle par des billes magnétiques à base de chitosane.

Structure du chitosane

Le chitosane est un hétéropolymère linéaire de D-glucosamine et N-acétyl-D-glucosamine liés en $\beta\text{-(1}\rightarrow\text{4)}$. Ce polysaccharide est obtenu par la désacétylation partielle d'un polysaccharide naturel très abondant, la chitine.

Le degré d'acétylation est une caractéristique essentielle du chitosane. Il représente la fraction d'unités N-acétyl-D-glucosamine par rapport au nombre total d'unités osidiques. Dans la suite du sujet, cette grandeur sera notée x_A .

Définitions

Un **polymère** est constitué de macromolécules caractérisées par la répétition d'un grand nombre de **motifs** unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Dans le cas d'un **hétéropolymère**, plusieurs motifs différents constituent la macromolécule.

L'hétéropolymère est appelé chitosane lorsque le degré d'acétylation est inférieur à 0,5.

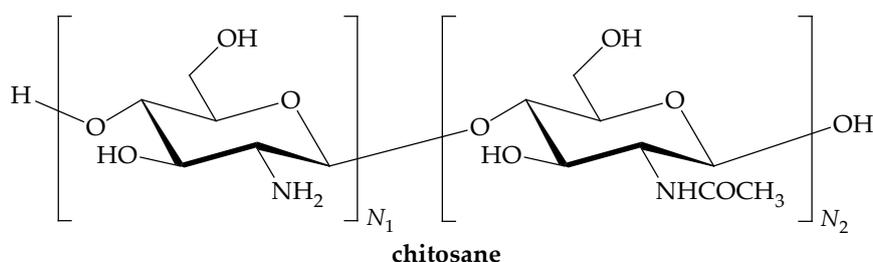


FIGURE 1 — Structure de l'hétéropolymère chitosane. Le groupe acétyle représente le substituant $-\text{COCH}_3$ lié à l'azote de l'unité N-acétylglucosamine.

Sur la représentation de la figure 1, N_1 et N_2 représentent respectivement le nombre moyen d'unités glucosamine et N -acétylglucosamine qui constituent l'hétéropolymère chitosane.

Plusieurs méthodes sont à notre disposition pour mesurer le degré d'acétylation x_A .

1. Donner l'expression de x_A en fonction de N_1 et N_2 .

Détermination du degré d'acétylation par dosage pH métrique

Dans un bécher de 50 mL, on dissout une masse $m = 0,099$ g de chitosane par ajout d'un excès d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, $V_A \approx 1,2$ mL, $C_A = 1,00$ mol·L⁻¹). De l'eau distillée est ajoutée au contenu du bécher, afin d'y plonger les électrodes et permettre la mesure du pH.

Une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$, $C_B = 0,100$ mol·L⁻¹) est ajoutée goutte à goutte dans le mélange à l'aide d'une burette. Le pH de la solution est mesuré pour chaque ajout de soude. Les volumes équivalents, repérés sur la courbe de titrage, sont $V_1 = 7,6$ mL et $V_2 = 12,4$ mL.

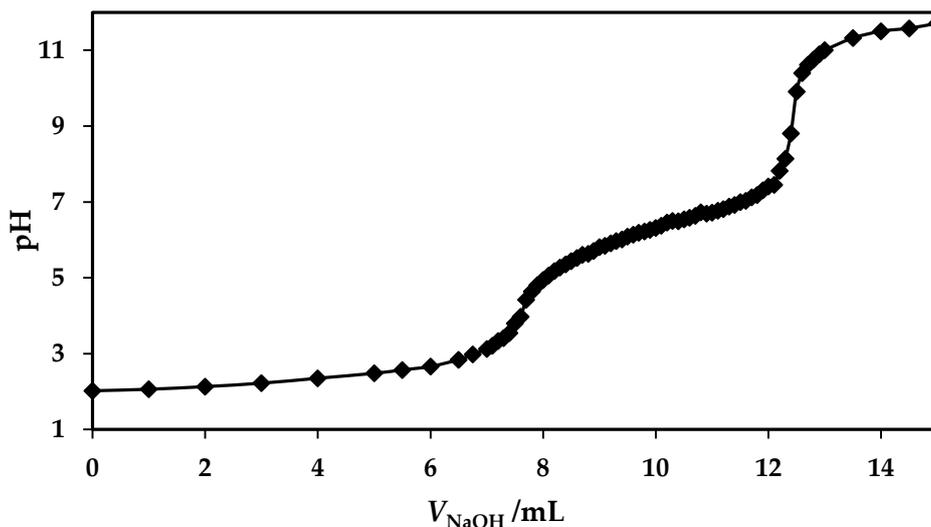


FIGURE 2 — Dosage pH-métrique par la soude d'une solution de chitosane dissous dans un excès d'acide chlorhydrique.

On précise que dans le cadre de ce titrage, la fonction amine de l'unité glucosamine du chitosane a les propriétés d'une base faible et la fonction amide de l'unité N -acétylglucosamine n'a pas de propriété acide ou basique. De manière à simplifier l'écriture des réactions, on adoptera une notation ne laissant apparaître que la fonction amine de l'unité glucosamine et amide de l'unité N -acétylglucosamine :

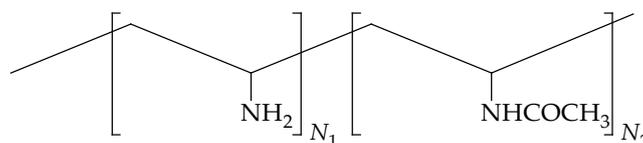


FIGURE 3 — Représentation simplifiée du chitosane.

2. Exprimer la quantité de matière n en chitosane ajouté en fonction de la masse m introduite, des nombres N_1 et N_2 , et des masses molaires M_1 et M_2 .

$M_1 = 161 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_2 = 203 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ représentent respectivement les masses molaires des unités glucosamine et *N*-acétylglucosamine du chitosane.

3. En utilisant la représentation simplifiée du chitosane présentée ci-dessus, écrire l'équation ajustée se produisant entre le chitosane et la solution d'acide chlorhydrique lors de l'étape de dissolution du chitosane.

4. À quelle condition, portant sur C_A , V_A , n et N_1 , l'acide chlorhydrique est-il introduit en excès lors de cette étape ?

5. Toujours à partir d'une représentation simplifiée du chitosane, écrire les équations ajustées de titrage à l'origine des deux sauts de pH observés sur la courbe.

6. Déterminer graphiquement la valeur du $\text{p}K_a$ pouvant être attribué au couple impliquant la fonction amine du chitosane ? Justifier alors le caractère successif des deux réactions de titrage.

7. Établir les deux relations portant sur les grandeurs n , C_A , C_B , V_A , N_1 , V_1 , et V_2 .

8. En déduire une valeur numérique du degré d'acétylation x_A de l'échantillon de chitosane étudié.

Détermination du degré d'acétylation par la RMN du proton

L'échantillon à analyser est préparé par dissolution de 5 mg de chitosane dans 0,5 mL d'une solution à 2 % en masse de DCl dans D_2O .

D est le symbole utilisé pour l'atome de deutérium. Le noyau du deutérium ne donne pas de signal en RMN sur la plage de déplacement chimique étudiée.

Le spectre de RMN 1H du chitosane peut être vu comme une superposition des spectres des unités glucosamine et *N*-acétylglucosamine qui diffèrent par le déplacement chimique des protons liés aux carbones 1, 2 et 3. Les autres protons ont des densités électroniques similaires et des déplacements chimiques très proches.

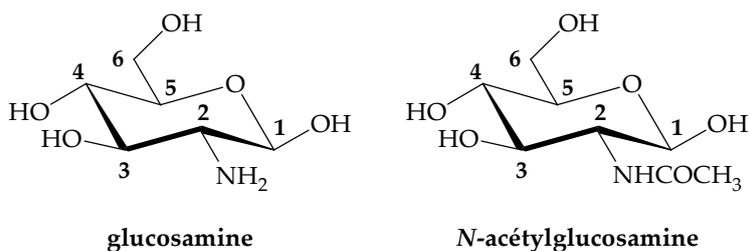


FIGURE 4 — Numérotation des atomes de carbone de la glucosamine et de la N-acétylglucosamine.

Le signal dû au groupe méthyle de l'unité N-acétylglucosamine est clairement séparé sur le spectre ($\delta = 2,4$ ppm) et l'intensité de la courbe intégrale I_{CH_3} est prise arbitrairement égale à l'unité.

Les signaux dus aux hydrogènes portés par les carbones 2, 3, 4, 5 et 6 des deux unités glucosamine et N-acétylglucosamine se regroupent entre 3 et 4,5 ppm. L'intensité de la courbe intégrale, sur cette plage de déplacement chimique, est notée $I_{\text{H}_{2-6}}$.

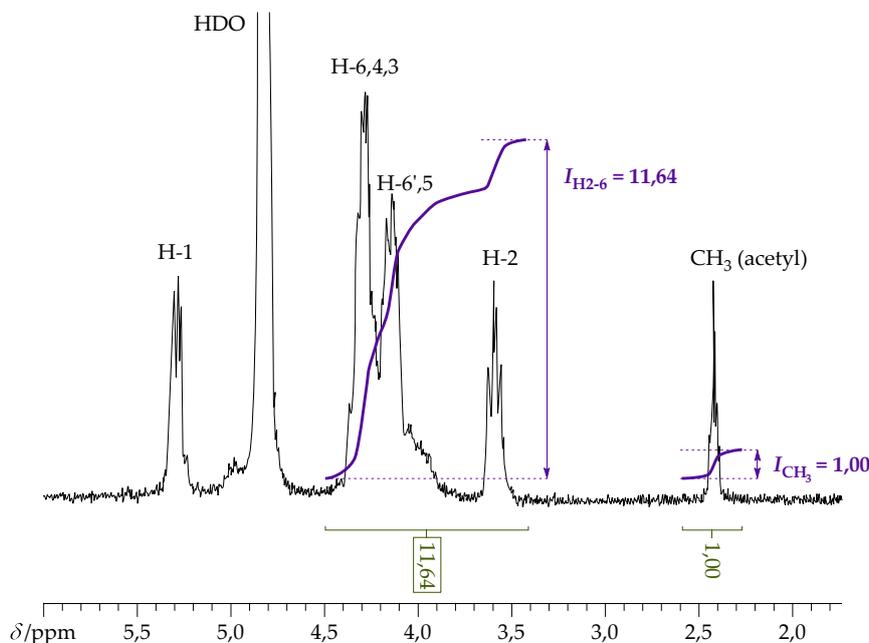


FIGURE 5 — Spectre de RMN du proton d'un échantillon de chitosane dissous dans D_2O .

Les intensités I_{CH_3} et $I_{\text{H}_{2-6}}$ des courbes intégrales sont, sur cet exemple, respectivement égales à 1,00 et 11,64.

L'expérience est répétée cinq fois pour différents échantillons de chitosane issus d'un même lot. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

expérience	I_{CH_3}	$I_{\text{H}_{2-6}}$
1	1,00	10,53
2	1,00	11,35
3	1,00	12,95
4	1,00	11,64
5	1,00	10,43

9. Expliquer pourquoi les noyaux des atomes d'hydrogène portés par les atomes d'oxygène tout comme ceux du groupe -NH_2 ne sont pas visibles sur le spectre de RMN ^1H du polymère en solution dans D_2O .

10. Établir l'expression du degré d'acétylation x_A en fonction des intensités I_{CH_3} et $I_{\text{H2-6}}$.

11. Calculer numériquement le degré d'acétylation x_A obtenu par RMN du proton et évaluer la précision de la mesure par un encadrement.

Encapsulation de nanoparticules de maghémite dans une bille de chitosane réticulé

Une solution homogène acide contenant du chitosane et des nanoparticules de maghémite est placée dans une seringue. À l'aide d'un pousse-seringue automatique, on fait tomber successivement des gouttes calibrées de ce mélange dans une solution de soude concentrée. Au contact de la solution basique, les gouttes se transforment immédiatement en billes magnétiques par précipitation du mélange chitosane/maghémite.

13. Justifier l'importance de l'étape de réticulation pour une utilisation ultérieure des billes magnétiques lors de l'extraction de polluants organiques.

Adsorption du méthylorange par des billes magnétiques de chitosane

Le méthylorange est ici choisi comme polluant modèle afin d'évaluer la capacité d'adsorption des billes de chitosane. Le méthylorange, appelé aussi hélianthine, appartient à la famille des colorants azoïques. C'est un indicateur coloré, utilisé dans les dosages acide-base. Il est rose-rouge en milieu acide et jaune-orangé en milieu basique. Il a un pK_a voisin de 3,4. Sa forme acide, assimilable à un dipôle électrostatique, est communément appelée forme zwitterionique. Sa forme basique, chargée négativement, est anionique. Le spectre d'absorption de la forme basique dans le domaine UV/visible est présenté à la figure 8. Il a été enregistré à partir d'une solution diluée de méthylorange dans une solution tampon pH = 7.

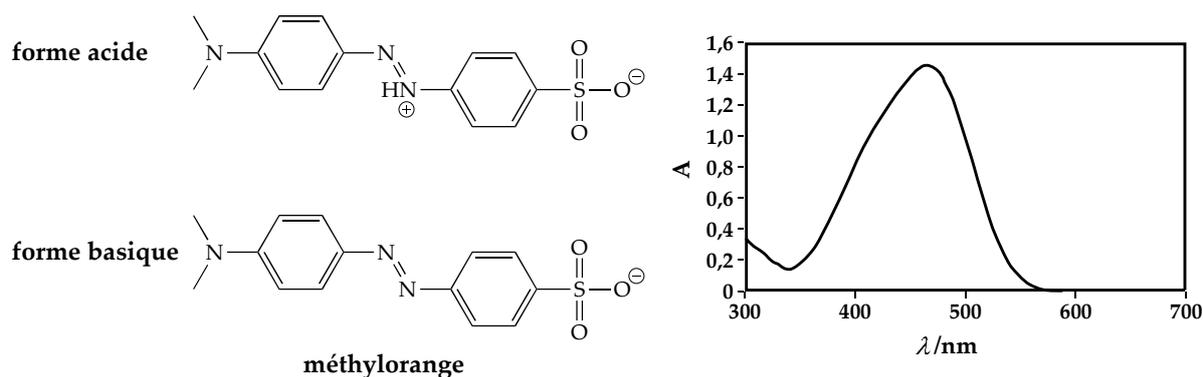


FIGURE 8 — Formes acide et basique du méthylorange et spectre d'absorption de la forme basique dans le domaine UV/Visible.

Une masse m_b de billes magnétiques de chitosane préalablement séchées est réhydratée dans un bain d'eau distillée. Les billes sont ensuite retirées de la solution à l'aide d'un aimant et on élimine l'excès d'eau par du papier absorbant. Les billes sont alors introduites dans une solution de colorant de concentration initiale C_0 , de volume V supposé constant, et de pH ajusté par ajout d'acide ou de base. Les échantillons sont agités à température ambiante. Au bout d'un temps suffisamment long (deux jours), on retire les billes à l'aide d'un aimant et on détermine expérimentalement la capacité d'adsorption Q définie par la quantité de matière en colorant adsorbé par masse de billes sèches.

14. ☒ Proposer un protocole expérimental permettant, à partir des données fournies, de déterminer la concentration C en méthylorange dans la solution après que les billes, restées longtemps en contact avec celui-ci, ont été retirées.

15. Exprimer Q en fonction de C , C_0 , V et m_b la masse de billes sèches.

En faisant l'hypothèse que la surface des billes est régulière et que les sites d'adsorption sont clairement identifiés, le modèle de LANGMUIR décrit l'évolution de la capacité d'adsorption Q en fonction de la concentration en colorant C par l'équation :

$$Q = \frac{K_L C}{1 + K_L C} Q_{\max}$$

Q_{\max} est la capacité maximale d'adsorption et K_L la constante de LANGMUIR.

Les mesures sont réalisées en solution tamponnée (pH = 4,1) dans un volume $V = 20,0$ mL et pour une masse de billes sèches $m_b = 2,2$ mg.

$C / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
$Q / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	0,00	1,31	1,69	2,06	2,21	2,30

16. ☒ Proposer une représentation graphique adaptée permettant, à partir des mesures réalisées, de valider le modèle de LANGMUIR.

17. Déterminer, dans les conditions de l'expérience, les valeurs numériques de K_L et Q_{\max} .



L'influence du pH sur la capacité d'adsorption des billes est présentée par la figure 9. Elle superpose sur un même graphe, la capacité d'adsorption Q (échelle de gauche) et le pourcentage d'adsorption du colorant (échelle de droite) en fonction du pH. Ces mesures ont été réalisées pour une concentration initiale $C_0 = 0,22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ en colorant et une masse équivalente de billes sèches égale à $m_b = 2,2 \text{ mg}$. La concentration C_0 , volontairement faible, permet d'éviter que la capacité Q d'adsorption à l'équilibre ne puisse atteindre la capacité théorique maximale Q_{\max} .

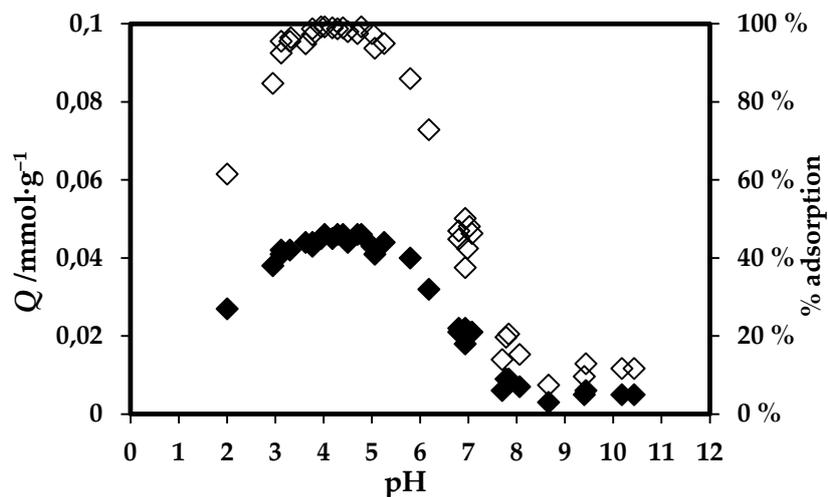


FIGURE 9 — Effet du pH sur l'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane

($m_b = 2,2 \text{ mg}$; $C_0 = 0,22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V = 20 \text{ mL}$).

Échelle de gauche (losange plein \blacklozenge) : capacité d'adsorption Q .

Échelle de droite (losange creux \diamond) : pourcentage d'adsorption du colorant par les billes.

18. En considérant les interactions électrostatiques entre les billes de chitosane et le colorant, proposer une interprétation de l'évolution de la capacité d'adsorption du méthylorange en fonction du pH.



19.  En déduire un protocole d'extraction d'un polluant organique par des billes magnétiques de chitosane en incluant une étape de régénération des billes. Quelles critiques peut-on apporter à cette méthode ?

Références

- GHANNOUM OBEID, L. *Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux* **[en ligne]**. Thèse de doctorat : chimie physique. Paris : Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2014, 244 p. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01207492/document> (consulté en novembre 2018).
- VO, N. D. K. *Synthèse de nanoparticules d'or par irradiation de solution aqueuse d'ions Au(III) en présence de chitosane* **[en ligne]**. Thèse de doctorat : chimie moléculaire. Reims : Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013, 161 p. Disponible sur : <https://www.theses.fr/2013REIMS021> (consulté en octobre 2018).



À la découverte de la chimioluminescence

On désigne par le terme *luminescence* tout phénomène d'émission de lumière par un corps non incandescent. Il existe différents types de luminescence tels que la fluorescence ou la phosphorescence, mais dans ce sujet nous nous concentrerons sur les phénomènes d'émission de lumière engendrés par une réaction chimique. Ce phénomène est appelé *chimioluminescence*.

La chimioluminescence a pu être observée dès l'Antiquité du fait de son existence chez certains organismes vivants : on l'appelle alors la *bioluminescence*. De nombreux organismes vivants sont capables d'émettre des lueurs visibles. Parmi ces organismes, on trouve des insectes (lucioles, vers luisants), mais surtout des espèces vivant en milieu aquatique comme des méduses, des mollusques ou des micro-organismes.

Nous allons tout d'abord tenter de comprendre comment ce phénomène peut être interprété d'un point de vue chimique. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux phénomènes de chimioluminescence et à leurs applications possibles.

L'émission de lumière proprement dite ne sera pas étudiée ici. Elle est due à l'obtention de molécules dans un état excité, qui libèrent de l'énergie sous forme de rayonnement visible en acquérant leur état fondamental.

PARTIE 1 — La bioluminescence

Cette partie vise à tester votre esprit de logique et de déduction. Il est donc attendu pour chaque question que les étapes des raisonnements soient détaillées pas à pas. Toutes les connaissances de biochimie pouvant servir à la résolution de ce problème sont présentées dans l'annexe 1.

Si le phénomène de bioluminescence est connu depuis l'Antiquité, ce n'est véritablement qu'au XIX^e siècle que l'on en esquisse une modélisation chimique. Les travaux entrepris à partir de 1885 par le professeur Raphaël DUBOIS sur les coléoptères luminescents ont marqué une avancée décisive. Ils ont été complétés plus tard par d'autres scientifiques, notamment William MCELROY.

L'objet de cette première partie est de reconstituer un raisonnement chimique analogue afin de comprendre l'origine de la bioluminescence chez les lamproyridés¹ et d'en déduire les espèces manquantes dans le schéma de la figure 1.

La luminescence des lamproyridés provient de leur abdomen. Le tableau 1 présente différentes expériences reproduites à partir de celles qui ont été réalisées par les chimistes à l'origine de la compréhension de la bioluminescence sur des abdomens d'insectes morts.

¹ Le terme *Lampyridae* désigne une famille de plus de 2000 espèces de coléoptères, dont les lucioles et les lamproyres (appelés plus communément vers luisants) constituent deux sous-familles distinctes.

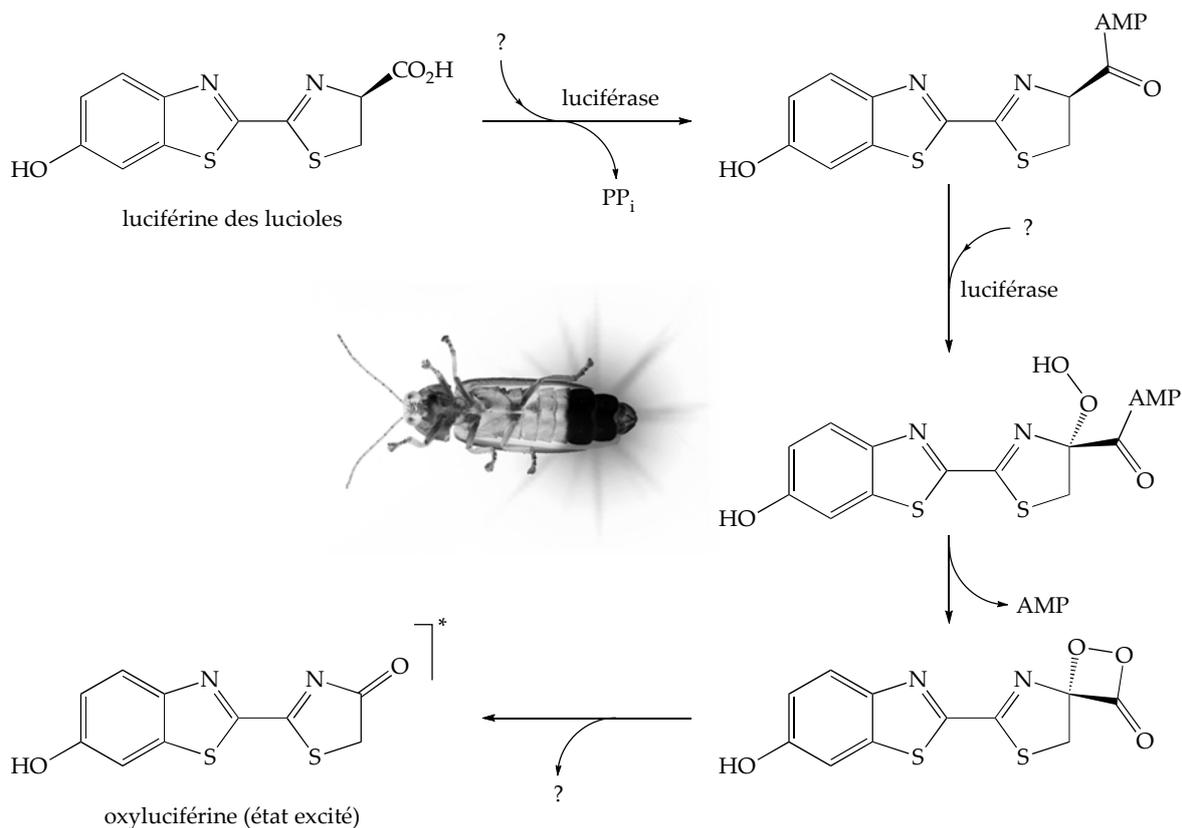


FIGURE 1 — Mécanisme de bioluminescence de la luciférine des lucioles.

La luciférase est une enzyme sans laquelle la réaction n'a pas lieu (blocage cinétique).

L'astérisque associé à la représentation de l'oxyluciférine signifie que la molécule est obtenue dans un état excité.

expérience	auteur et date	protocole	observation
(a)	DUBOIS, 1887	Des abdomens de lucioles sont broyés dans un tube contenant de l'eau à température ambiante : solution A .	Une luminescence de quelques secondes est observée.
(b)	DUBOIS, 1887	Des abdomens de lucioles sont broyés dans un tube contenant de l'eau bouillante : solution B .	Pas de luminescence.
(c)	DUBOIS, 1887	Les solutions A et B (ramenée à température ambiante) sont mélangées.	Une luminescence de quelques secondes est observée.
(d)	DUBOIS, 1887 MCELROY, 1947	Les solutions A et B (ramenée à température ambiante) sont mélangées sous atmosphère inerte.	Pas de luminescence.
(e)	MCELROY, 1947	De l'ATP est ajouté à la solution A oxygénée.	Une luminescence de quelques secondes est observée.
(f)		De l'ATP est ajouté de manière répétée à la solution A oxygénée.	Au bout de plusieurs ajouts, la luminescence n'apparaît plus.

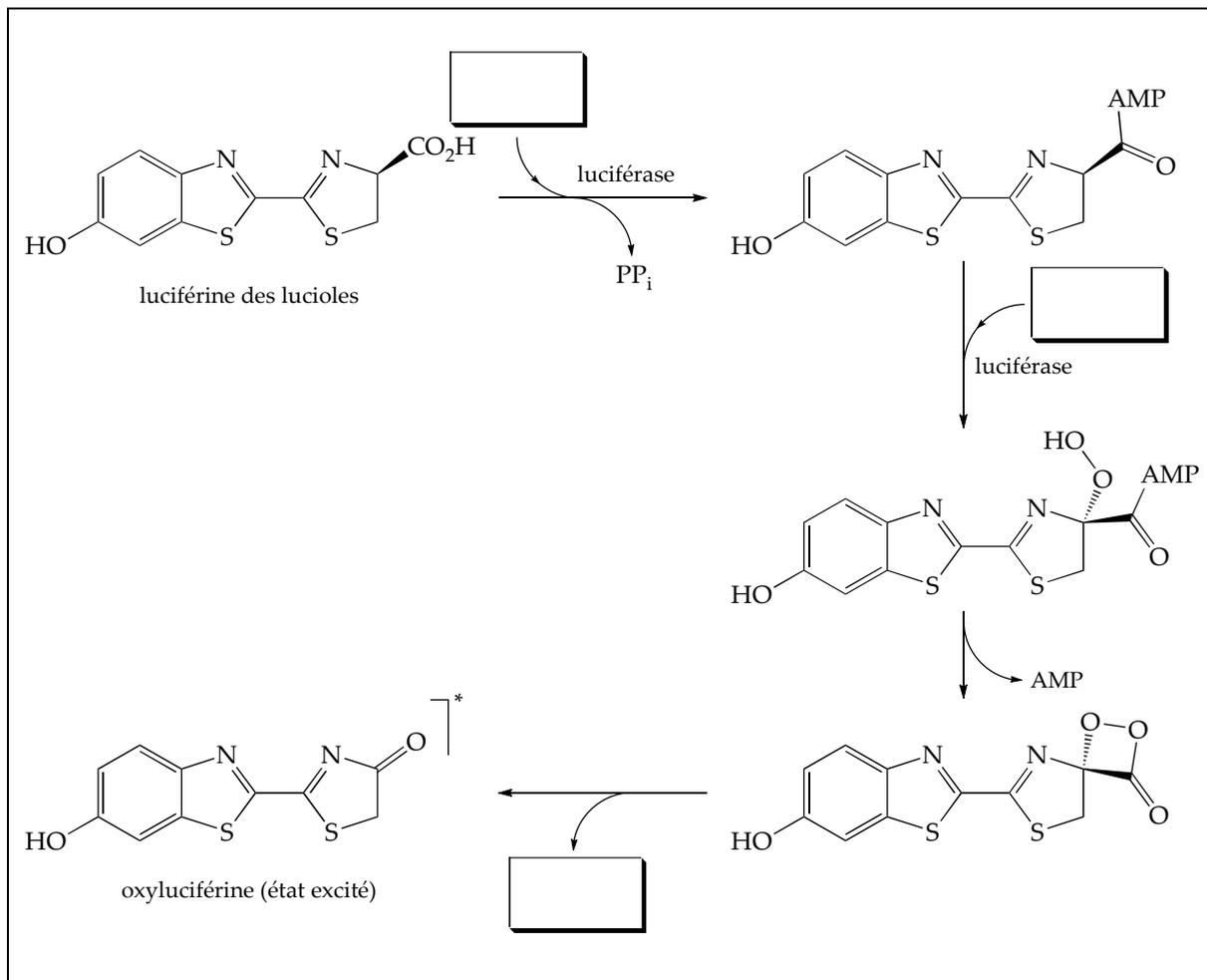
TABLEAU 1 — Expériences historiques sur la bioluminescence des lucioles.

1. Interpréter aussi loin que possible les résultats des expériences (a), (b) et (c) décrites dans le tableau 1, notamment en termes biochimiques. Quelles espèces intervenant dans le mécanisme (figure 1) ont pu être identifiées grâce à ces expériences ?

2. Quelle information supplémentaire peut-on tirer de l'expérience (d) ?

3. Proposer une explication aux deux observations relevées lors des ajouts d'ATP (expériences (e) et (f)).

4. Le schéma de la figure 1 est reproduit dans le cadre réponse ci-dessous. À l'aide des réponses aux questions précédentes, compléter les cadres laissés vides () par les espèces manquantes au mécanisme de la bioluminescence.



La chimie étant au cœur de nombreux processus naturels, notamment biologiques, les chimistes peuvent s'inspirer des matériaux et processus existants déjà afin d'orienter leurs recherches.

5. ☒ Compte tenu de ce qui a été appris de l'ATP et du mécanisme de bioluminescence, proposer un protocole pouvant être mis en œuvre pour contrôler la stérilité microbiologique (absence de micro-organismes pathogènes) d'un produit alimentaire tel qu'une boisson.

PARTIE 2 — La chimioluminescence

Tout au long de cette partie, on considère que les gaz se comportent comme des gaz parfaits. La loi des gaz parfaits est rappelée à l'annexe 2. Toutes les données numériques nécessaires se trouvent dans l'annexe 3.

En laboratoire, on sait également créer de la luminescence à partir d'une réaction chimique. Un des exemples les plus connus est celui du luminol.

Lorsque le luminol est placé en présence d'eau oxygénée (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2) en milieu basique, une émission de lumière bleue est observée pendant quelques instants. Le mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydoréduction impliquée est schématisé à la figure 2. L'objectif de cette étude est d'identifier les produits de la dernière étape : un composé **A** (obtenu dans un état excité), ainsi qu'un gaz **G**.

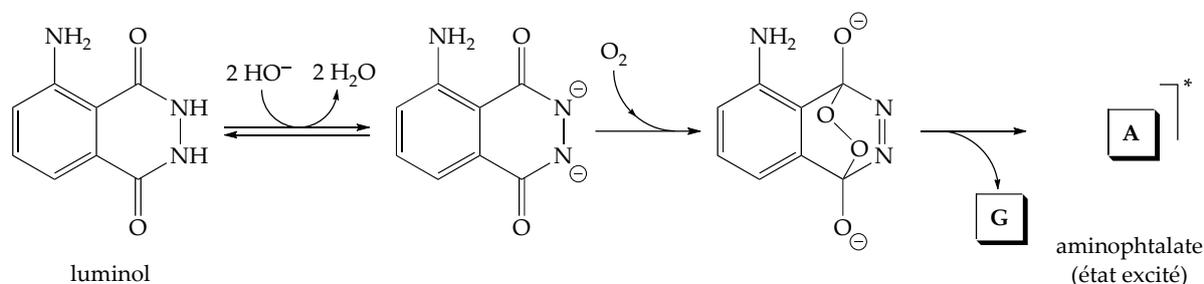


FIGURE 2 — Mécanisme de chimioluminescence du luminol.

Comme l'indique la figure 2, le luminol n'est pas directement oxydé par le peroxyde d'hydrogène, mais par le dioxygène issu de sa dismutation, d'équation



Cette réaction de dismutation est limitée cinétiquement. C'est pourquoi on ajoute classiquement l'ion hexacyanoferrate $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, les composés du fer (III) étant identifiés comme catalyseurs de la réaction.

6. Sur les bouteilles commerciales d'eau oxygénée, la concentration n'est pas indiquée en moles par litre, mais en volumes. Le titre (en volumes) d'une solution de peroxyde d'hydrogène correspond au rapport du volume de gaz dégagé par dismutation totale du peroxyde d'hydrogène dissous, au volume de la solution. Le titre est défini dans les conditions normales de température et de pression (c'est-à-dire $T = 0^\circ\text{C}$ et $p = 1 \text{ atm}$).

Sur une bouteille, il est noté : « eau oxygénée à 20 volumes. » Calculer la concentration de la solution en H_2O_2 .

En présence d'un excès de luminol, aucun dégagement de dioxygène n'est observé, car le dioxygène formé par dismutation de H_2O_2 réagit rapidement avec le luminol.

La réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène et la réaction de luminescence du luminol sont supposées totales. Pour des raisons qui ne seront pas précisées ici, la chimioluminescence du luminol ne peut pas être provoquée par le dioxygène de l'air.

Le protocole suivant est réalisé en laboratoire :

Dans un erlenmeyer de 500 mL, sont dissous 300,0 mg de luminol $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ dans 100 mL de soude NaOH à 1 % en masse.

Dans un erlenmeyer de 250 mL, sont mélangés 25 mL de solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 10,0 mL de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 100 mL d'eau distillée.

Cette solution est ajoutée à la solution précédente.

Une expérience a donné les résultats suivants :

- lors du mélange des deux solutions, une luminescence bleue intense est observée ;
- un dégagement gazeux est également observé ;
- une fois recueilli, le gaz est caractérisé par sa densité (voir l'annexe 2) : $d = 0,967$.

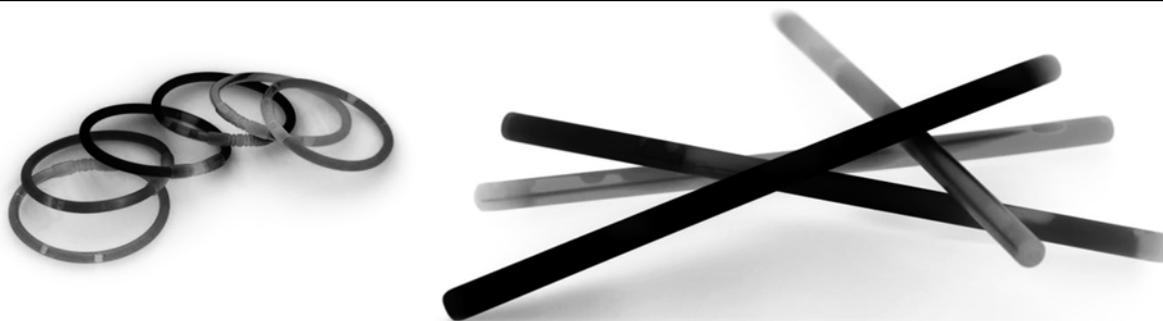
7. Déterminer la formule brute et la nature du gaz **G** (voir la figure 2). En déduire la formule brute du composé **A**.

8. Proposer une représentation topologique du composé A.

9. La même expérience est réalisée avec seulement 50,0 mg de luminol. Un dégagement gazeux est toujours observé, mais la densité du mélange gazeux recueilli vaut 1,027. Ce résultat était-il attendu ? Justifier quantitativement la réponse.

Le luminol est un composé utilisé par la police scientifique pour détecter les traces de sang. En effet, le sang contient en grande quantité une protéine appelée hémoglobine, assurant le transport d'oxygène dans l'organisme. L'hémoglobine contient du fer sous une forme pouvant jouer le même rôle que les ions fer (III) vus précédemment.

10. En s'inspirant de ce qui précède, proposer deux méthodes de détection des traces de sang avec et sans luminol.



Une deuxième application des phénomènes de chimioluminescence plus courante est celle des bâtons lumineux, également appelés « glowsticks ». Ces bâtons colorés, ainsi que des bracelets, sont souvent utilisés dans événements festifs. Ces objets contiennent deux solutions séparées par une paroi en verre qui se brise lorsque l'on « craque » (plie) le bâton ou le bracelet. Un premier compartiment contient une solution de peroxyde d'hydrogène, tandis que le deuxième contient un précurseur de la 1,2-dioxétane-3,4-dione, tel que l'oxalate de diphenyle, ainsi qu'un fluorophore. La réaction d'oxydoréduction schématisée à la figure 3 a alors lieu, permettant le passage du fluorophore à un état excité (noté fluorophore*). Ce dernier se désexcite ensuite en émettant un photon. Contrairement au cas précédent, la réaction a ici lieu spontanément, mais peut être accélérée avec l'usage d'un catalyseur tel que le salicylate de sodium.

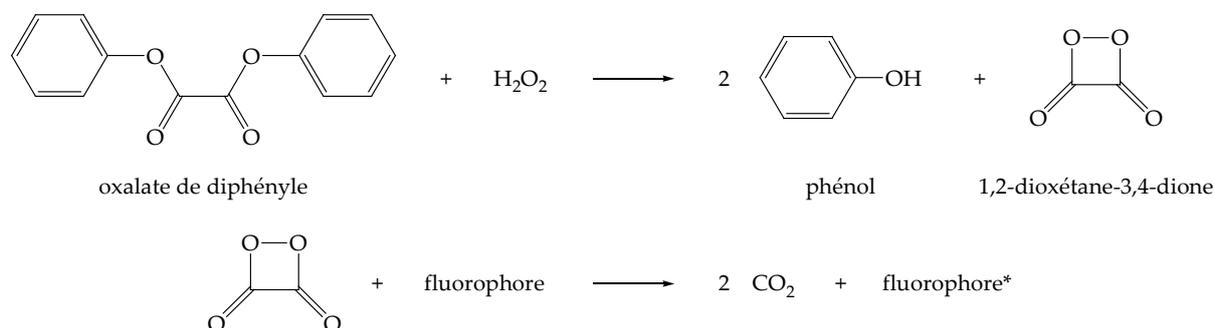


FIGURE 3 — Mécanisme de chimioluminescence des bracelets lumineux.

11. En observant attentivement les mécanismes des trois phénomènes de luminescence étudiés dans ce sujet, identifier la fonction chimique clé à l'origine de la conversion de l'énergie chimique en énergie lumineuse.



Différents fluorophores peuvent être utilisés selon la couleur du bracelet désirée. Il s'agit généralement de composés organiques possédant un système conjugué étendu.

12.  Identifier la couleur de la lumière émise par les quatre fluorophores à partir de leurs spectres d'émission de fluorescence représentés à la figure 4.

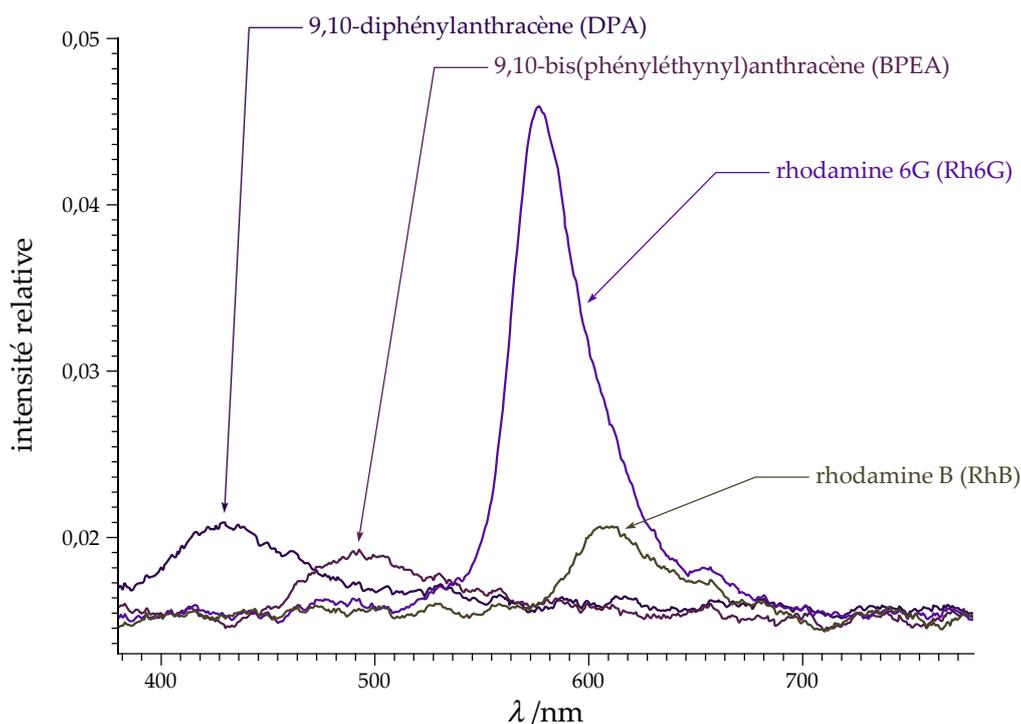


FIGURE 4 — Spectres d'émission de fluorescence de quelques fluorophores d'intérêt.

Le rubrène, noté **R**, est un fluorophore émettant une lumière jaune. Sa masse molaire vaut $532,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'analyse élémentaire de **R** fournit la composition massique suivante : 94,70 % de carbone, 5,30 % d'hydrogène. L'hydrogénation catalytique complète de **R** donne (théoriquement) le composé **S**. La combustion d'un excès de **S** par 2,91 g de dioxygène pur libère, à 850 K sous la pression atmosphérique, 8,21 L de gaz. Lors de son refroidissement, une partie du mélange gazeux se liquéfie, le gaz restant occupant un volume de 1,57 L à 298 K sous la pression atmosphérique.

13.  En admettant que **R** ne possède pas de liaison triple, déterminer le nombre de liaisons doubles dans la molécule. Sachant que **R** ne présente aucun enchaînement de type C=C=C (les doubles liaisons sont dites *non cumulées*), en déduire le nombre d'atomes de carbone de **R** engagés dans une liaison double. Commenter le résultat obtenu.

REMARQUE — Cette question est volontairement non guidée : il ne faut pas hésiter à se lancer dans sa résolution, même si elle n'aboutit pas. Les initiatives et les étapes du raisonnement suivi seront valorisées lors de la correction.

Un industriel désire se lancer dans la fabrication de bracelets luminescents, mais il cherche à adapter les propriétés de ses bracelets selon la demande.

14. Il désire notamment un bracelet possédant une luminescence très intense sur une courte durée. Pourquoi augmenter simplement la concentration en peroxyde d'hydrogène pourrait être problématique voire dangereux ?

15. ☒ Proposer une alternative viable.

16. ☒ Proposer une astuce permettant au client d'adapter la durée et l'intensité de luminescence de son bracelet selon son désir, sans en changer la composition.

Annexes

ANNEXE 1 — Quelques notions de biochimie

Les cellules animales sont constituées d'un noyau enfermant l'information génétique, en suspension dans un milieu aqueux, le cytoplasme, délimité par une bicouche lipidique appelée membrane plasmique. La membrane plasmique peut être détruite par action mécanique (pression, ultrasons, broyage, hautes températures). Le cytoplasme contient une multitude de molécules parmi lesquelles on trouve :

- des protéines : chaînes d'acides aminés assurant différents travaux cellulaires. Les protéines ont une structure tridimensionnelle définie nécessaire à leur fonction. Cette dernière est conservée dans une certaine gamme de pH et de température. Dans le cas de variation de pH ou de température importante, on parle de dénaturation irréversible de protéine puisqu'elle ne peut plus assurer sa fonction. On distingue plusieurs grands types de protéines suivant leur rôle :

- rôle catalytique : enzyme (hydrolase, oxydoréductase, ATP-synthase...),
- rôle structural (actine, myosine, canaux ioniques...),
- rôle de récepteur : pour transmettre l'information (récepteur dopaminergiques...),
- rôle de transport et stockage : par exemple le transport et le stockage du dioxygène (hémoglobine, myoglobine...);
- des glucides : polymères de sucres (molécules hydroxycarbonées) assurant un rôle structural et surtout énergétique;
- des lipides : chaînes hydrocarbonées assurant un rôle structural (membranes) et énergétique (triglycérides);
- d'autres plus petites molécules organiques : ATP, GTP...;
- des ions : K^+ , Cl^- , $H_2PO_4^-$...

L'ATP (adénosine triphosphate) constitue la « monnaie énergétique » cellulaire, c'est-à-dire que son hydrolyse exoénergétique (exergonique) permet de « financer » des réactions endoénergétiques (endergoniques). Chez les organismes aérobies, l'énergie nécessaire à la production d'ATP provient majoritairement de la respiration, c'est-à-dire l'oxydation totale du glucose par le dioxygène. L'ATP ainsi produit constitue une source d'énergie exploitable dans de nombreux procédés biochimiques. Les réactions d'hydrolyse de l'ATP sont présentées à la figure 5.

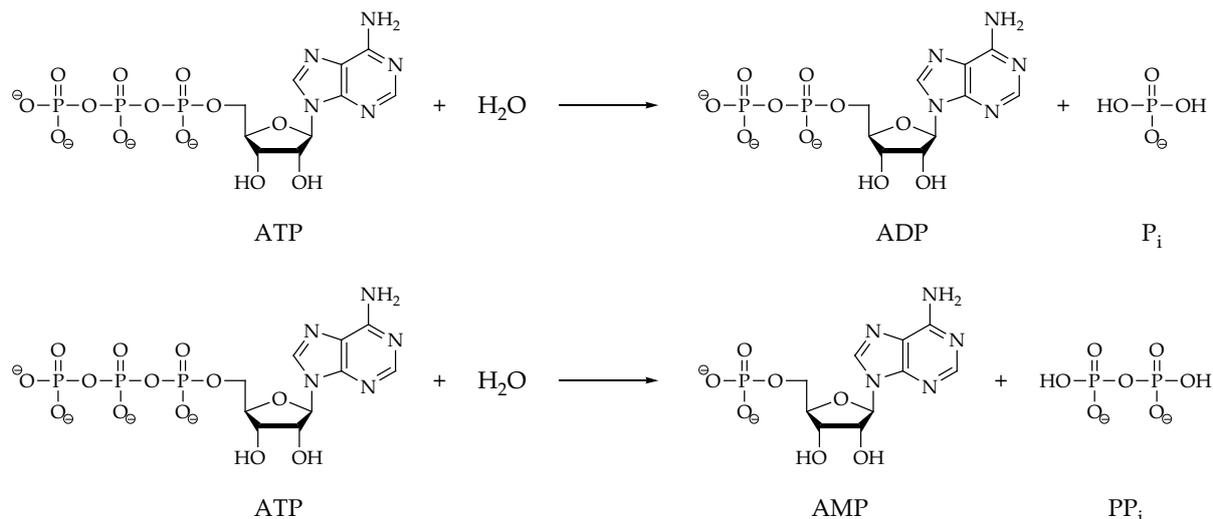


FIGURE 5 — Réactions d'hydrolyse de l'ATP.

ANNEXE 2 — Rappels sur les gaz

- Loi des gaz parfaits :

$$pV = nRT$$

où :

- p est la pression du gaz (unité S.I. : le pascal);
- V est le volume occupé par le gaz (unité S.I. : le mètre cube);
- n est la quantité de matière du gaz (unité S.I. : la mole);
- R est la constante des gaz parfaits (unité S.I. : le joule par mole par kelvin);
- T est la température absolue (unité S.I. : le kelvin).

- Densité d'un gaz :

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}}$$

où :

- ρ_{gaz} est la masse volumique du gaz à la température et sous la pression considérées ;
- ρ_{air} est la masse volumique de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression.

ANNEXE 3 – Données numériques

Constante des gaz parfaits	R	$8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Masse molaire de l'hydrogène	M_{H}	$1,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire du carbone	M_{C}	$12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'azote	M_{N}	$14,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'oxygène	M_{O}	$16,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Masse molaire moyenne de l'air	M_{air}	$28,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pression atmosphérique	p_{atm}	$1,000 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$
Température	T	$0 \text{ }^\circ\text{C}$ correspond à 273 K

Références

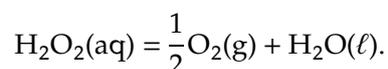
- AMOUROUX, J. *et al.* *La chimie et la nature*. Les Ulis : EDP Sciences (Chimie et...), 2012, 300 p.
- VALEUR, B. *Lumière et luminescence*. Paris : Belin, 2017, 240 p.
- MINVIELLE, B. Contrôle du nettoyage et de la désinfection – L'ATP-métrie en complément du contrôle microbiologique. *Viandes et produits carnés*, 2000, vol. 21, n° 1, p. 11–18. Disponible sur : <https://www.ifip.asso.fr/sites/default/files/pdf-documentations/vpc2000n1minvielle.pdf> (consulté en novembre 2018).
- MCELROY, W. D. The Energy Source for Bioluminescence in an Isolated System. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.*, 1947, vol. 33, n° 11, p. 342–345.
- CARMEL, J. H., WARD, J. S., COOPER, M. M. A glowing recommendation: a project-based cooperative laboratory activity to promote use of the scientific and engineering practices, *J. Chem. Ed.*, 2017, vol. 94, n° 5, p. 626-631.
- POL, D. Un outil pédagogique original : la bioluminescence. *Le site Web de Didier Pol [en ligne]*. 2016. Disponible sur : <http://www.didier-pol.net/5BIOLUM.html> (consulté en novembre 2018).
- SOLMONT, K. *Développement de sondes chimiluminescentes pour la détection d'activités enzymatiques*. [en ligne]. Thèse de doctorat : chimie organique. Rouen : Normandie Université, 2018, 247 p. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01757325/document> (consulté en novembre 2018).

Sujet Louis Jacques THÉNARD

Étude cinétique et mécanistique d'une réaction d'intérêt biologique

Les dérivés réactifs de l'oxygène (DRO), tels que l'anion superoxyde O_2^- , le dioxygène singulet $^1\text{O}_2$ ou le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont des espèces chimiques à très forte réactivité capables d'oxyder les protéines, l'ADN et les membranes des cellules. Le peroxyde d'hydrogène endommage le matériel biologique notamment par le biais de la réaction de FENTON, laquelle aboutit à la production de radicaux hydroxyle et d'anions hydroxyde très réactifs. L'accumulation de ces espèces s'appelle le stress oxydant. Il aboutit à l'apparition de symptômes tels que l'inflammation des tissus, le dérèglement cellulaire par le biais de mutagenèse cellulaire, l'accélération du vieillissement cellulaire ou encore la carcinogénèse cellulaire. Les origines de ces espèces peuvent être multiples : l'exposition aux UV solaires, l'inactivation du système de protection contre les DRO par le biais de mutations, ou encore l'introduction d'espèces hautement réactives dans l'organisme tel que les nanoparticules. L'homéostasie (contrôle d'un paramètre physiologique autour d'une valeur consigne) de la concentration en DRO est due à l'existence d'un système de contrôle comprenant les enzymes (superoxyde dismutase, catalase, glutathion peroxydase...), des protéines chaperons et des petites molécules (vitamine E, vitamine C...).

L'objectif de ce sujet est d'étudier une réaction d'intérêt biologique : la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion Cu^{2+} , selon l'équation



À la recherche d'inhibiteurs de cette réaction néfaste aux organismes vivants, un groupe de chercheurs espagnols a étudié *in vitro* ses caractéristiques cinétiques et mécanistiques, dans des conditions opératoires proches des conditions physiologiques.¹

Ce problème est composé de trois parties largement indépendantes. Il est vivement conseillé de les aborder toutes, même partiellement. Elles peuvent être traitées dans un ordre quelconque, mais il est préférable de suivre l'ordre du sujet afin de mieux pouvoir appréhender les dernières questions.

Dans tout le problème, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et $[\text{Cu}^{2+}]_0$ désignent les concentrations *initiales* respectivement en peroxyde d'hydrogène et en ions cuivre (II).

¹ Joaquin F. PEREZ-BENITO, *J. of Organic Biochemistry* **2004**, 98, 430.

1. Suivi de la cinétique

1.1. Technique utilisée

Le suivi de la cinétique réactionnelle est réalisé par titrage du peroxyde d'hydrogène par le permanganate de potassium. Cette méthode permet de réaliser de très nombreuses fois les mesures, avec une très bonne reproductibilité (écart relatif inférieur à 3 %).

1. On donne les potentiels standard suivants, déterminés par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ(\text{ESH}) = 1,51 \text{ V}$ et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^\circ(\text{ESH}) = 0,68 \text{ V}$. Ajuster l'équation de la réaction entre MnO_4^- et H_2O_2 . Justifier que cette réaction est thermodynamiquement favorisée.

La réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène est réalisée à température et pH fixés. Le titrage est réalisé à intervalles de temps appropriés sur des échantillons de volume $V_a = 1,00 \text{ mL}$ par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique.

2. Quelle relation lie, à l'équivalence, le volume équivalent V_{eq} et la concentration du peroxyde d'hydrogène présente à l'instant t dans le milieu réactionnel, notée $[\text{H}_2\text{O}_2]$? Cette relation devra entre autres être exprimée en fonction de C_b et V_a .

1.2. Application à la détermination de la vitesse initiale

Les données expérimentales sont exploitées en utilisant principalement la méthode des vitesses initiales. L'objectif de cette partie est de comprendre comment est déterminée la vitesse initiale de disparition du peroxyde d'hydrogène, pour des valeurs de concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène et en ions Cu^{2+} données. On admettra pour le restant du sujet que la vitesse initiale de disparition du peroxyde d'hydrogène est donnée, pour toute réaction, par :

$$v_{\text{d},0} = - \left(\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \right)_{t=0}.$$

3. À l'aide de la relation établie à la question 2, lier $v_{d,0}$ à $\left(\frac{dV_{\text{éq}}}{dt}\right)_{t=0}$.

4. À l'aide des données de la figure 1 et de la relation établie précédemment, déterminer la vitesse initiale de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Expliciter la démarche suivie.

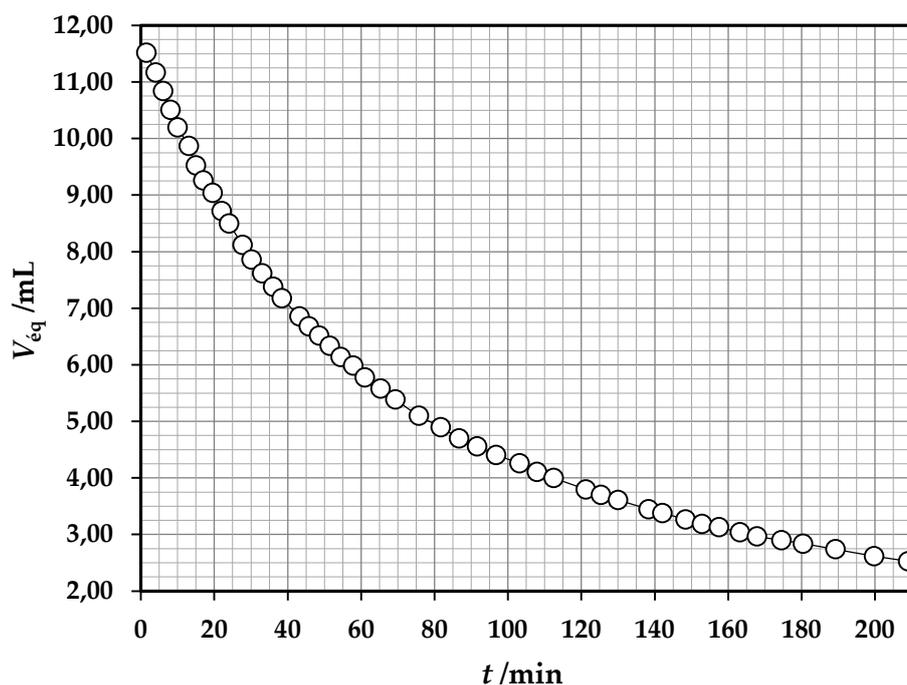


FIGURE 1 — Volumes équivalents obtenus à différents instants pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,64 \pm 0,02$ et $T = 35,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3. Influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse initiale

La figure 2 a été obtenue en suivant, pour différentes concentrations initiales en ions Cu^{2+} , la démarche décrite précédemment. Plus précisément, pour obtenir chaque point ($[\text{Cu}^{2+}]_0; v_{d,0}$), les chercheurs ont tracé par interpolation plusieurs courbes $V_{\text{éq}} = f(t)$, desquelles ils ont tiré une valeur moyenne pour la vitesse initiale de disparition.

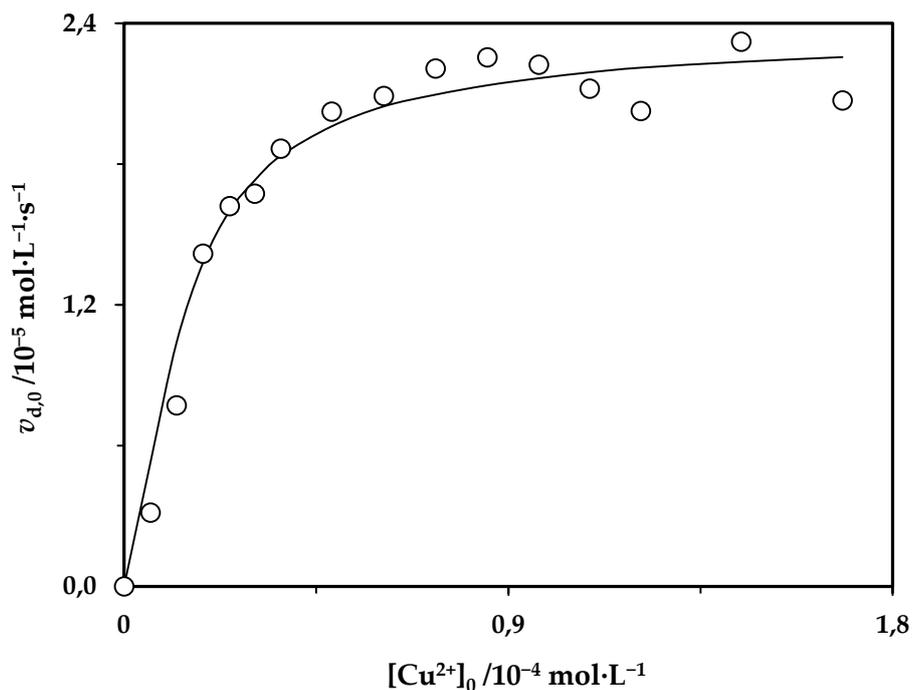
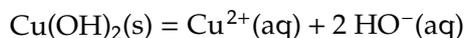


FIGURE 2 — Évolution de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en ions Cu^{2+} , pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,392 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,88 \pm 0,02$ et $T = 25,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le régime de saturation observé à la figure 2 pourrait être corrélé à l'existence de précipités d'hydroxyde de cuivre dans le milieu. Cette situation sera par la suite modélisée par la réaction de dissolution de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, d'équation



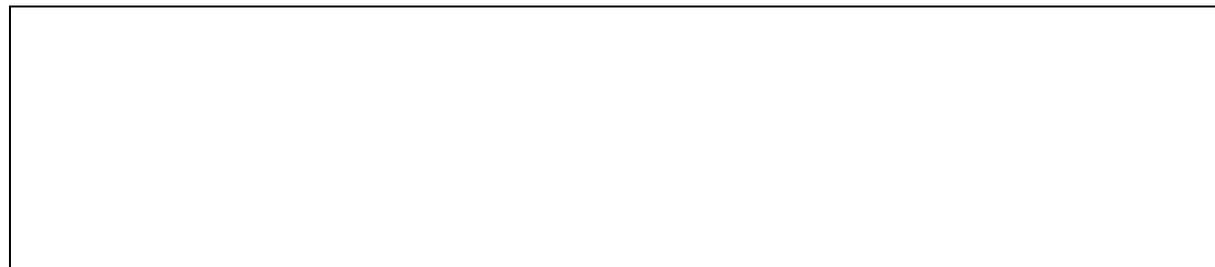
La constante thermodynamique associée à cette réaction est appelée produit de solubilité et est notée K_s . Elle est uniquement fonction de la température et vaut à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_s(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 10^{-18,4}$.

On considère un système initialement constitué d'ions Cu^{2+} et HO^{-} dissous. Le solide $\text{Cu}(\text{OH})_2$ existe à l'équilibre si et seulement si

$$Q_{r,0} > K_s$$

où $Q_{r,0}$ est le quotient réactionnel *initial* associé à la réaction de dissolution.

5. Exprimer le quotient réactionnel Q_r en fonction des concentrations des différentes espèces en solution. Déterminer la valeur minimale de la concentration initiale en ions Cu^{2+} pour laquelle le précipité $\text{Cu}(\text{OH})_2$ apparaît, dans les conditions d'étude de la figure 2. Ceci est-il cohérent avec la figure 2 ? Une réponse précise est attendue.



6. En déduire la raison de l'existence de deux régimes différents sur la figure 2.



Sauf mention explicite, dans les conditions étudiées dans la suite de ce problème, la précipitation des hydroxydes de cuivre n'a pas lieu.

2. Détermination expérimentale de la loi de vitesse

2.1. Ordre partiel par rapport au substrat

Les auteurs ont cherché à déterminer l'ordre partiel par rapport au peroxyde d'hydrogène. Pour cela, la réaction a été suivie à 35,0 °C pendant 210 minutes (correspondant à 78 % du temps nécessaire pour décomposer 95 % du peroxyde d'hydrogène), en titrant par le permanganate de potassium 48 échantillons successifs. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.

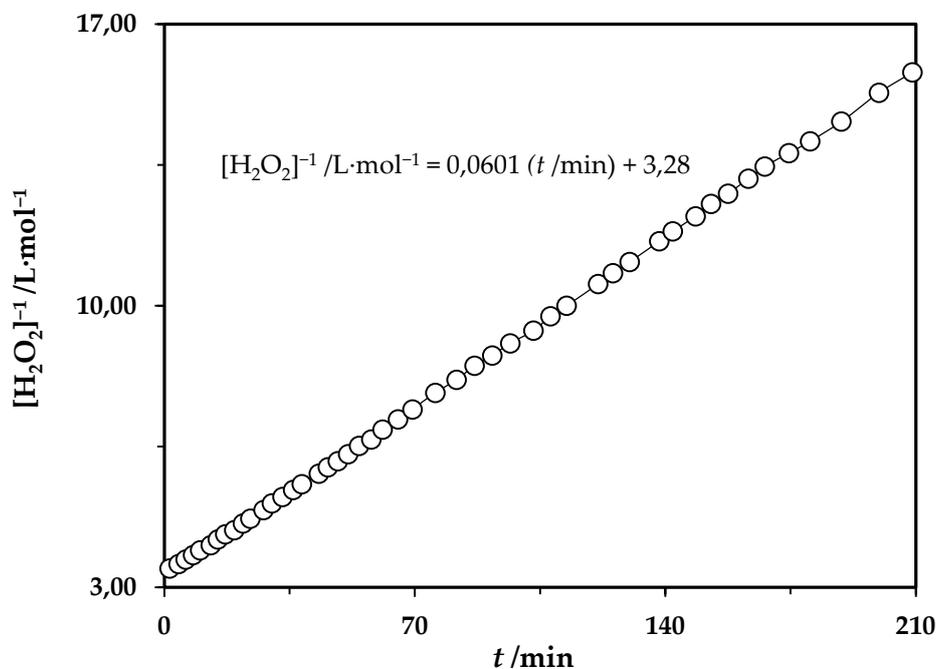


FIGURE 3 — Évolution temporelle de l'inverse de la concentration en peroxyde d'hydrogène, pour $[H_2O_2]_0 = 0,294 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[Cu^{2+}]_0 = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,64 \pm 0,02$ et $T = 35,0 \text{ }^\circ\text{C}$. L'équation indiquée a été obtenue par une régression linéaire sur l'ensemble des points expérimentaux.

7. À partir de la figure 3, proposer, en précisant la méthode utilisée et en détaillant les calculs, une valeur pour l'ordre partiel par rapport à H_2O_2 .

Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente associée à cet ordre.

2.2. Ordres partiels par rapport au catalyseur

Le but de cette partie est d'explicitier la démarche suivie par les auteurs pour déterminer les ordres partiels possibles par rapport au catalyseur, l'ion Cu^{2+} . Dans le cadre de la méthode des vitesses initiales, on pose :

$$\alpha = \frac{d \ln v_{d,0}}{d \ln [\text{Cu}^{2+}]_0}$$

où α est un *ordre apparent* de réaction, qui dépend de la concentration initiale en ions Cu^{2+} . Cet ordre apparent a été déterminé pour différentes valeurs de $[\text{Cu}^{2+}]_0$, en traçant la tangente à la courbe obtenue à partir des points expérimentaux ($\ln[\text{Cu}^{2+}]_0$; $\ln v_{d,0}$), comme présenté à la figure 4.

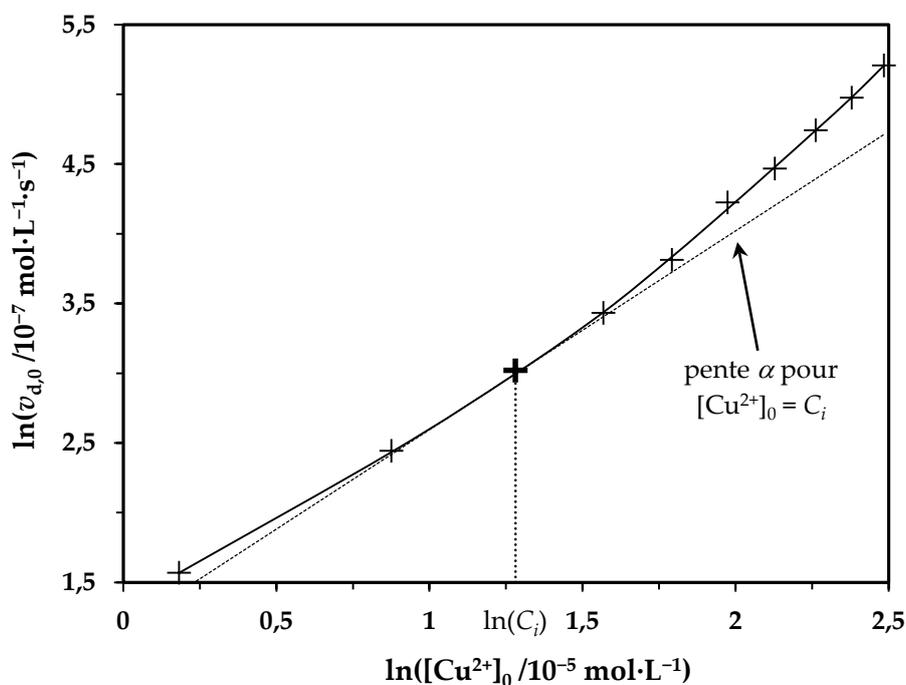


FIGURE 4 — Détermination graphique de l'ordre apparent α pour une valeur donnée de $[\text{Cu}^{2+}]_0$, notée C_i . Les points expérimentaux ont été obtenus pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,66 \pm 0,01$ et $T = 20,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les valeurs de α obtenues par la méthode ci-dessus sont rassemblées dans le tableau 1.

$[\text{Cu}^{2+}]_0 / 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	α
0,24	$1,32 \pm 0,04$
0,36	$1,45 \pm 0,03$
0,48	$1,60 \pm 0,06$
0,60	$1,95 \pm 0,15$
0,72	$1,96 \pm 0,18$
0,84	$1,83 \pm 0,14$
0,96	$2,05 \pm 0,03$
1,08	$2,08 \pm 0,06$

TABLEAU 1 — Valeurs de l'ordre apparent obtenues pour différentes concentrations initiales en catalyseur, pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,66 \pm 0,01$ et $T = 20,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'ordre apparent α peut être considéré comme résultant de la combinaison de plusieurs ordres initiaux.

8. On se limite dans un premier temps à une réaction décrite de la manière suivante :

$$v_{d,0} = k_1[\text{Cu}^{2+}]_0 + k_2[\text{Cu}^{2+}]_0^2.$$

En utilisant la relation

$$\frac{d \ln v_{d,0}}{d \ln [\text{Cu}^{2+}]_0} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{v_{d,0}} \times \frac{dv_{d,0}}{d[\text{Cu}^{2+}]_0},$$

démontrer que l'ordre apparent a pour expression :

$$\alpha = 1 + \frac{k_2[\text{Cu}^{2+}]_0}{k_1 + k_2[\text{Cu}^{2+}]_0}.$$

En déduire, sous la forme d'un intervalle, l'ensemble des valeurs possibles de α .

En s'appuyant sur les données du tableau 1, proposer pour la concentration en ions Cu^{2+} , un intervalle à l'intérieur duquel la loi de vitesse envisagée est valide.

9. On admet plus généralement que, pour tout entier n strictement supérieur à 2, si $v_{d,0}$ s'écrit sous la forme

$$v_{d,0} = \sum_{j=1}^n k_j [\text{Cu}^{2+}]_0^j,$$

alors l'ordre apparent α est compris entre 1 et n .

À partir des résultats présentés dans le tableau 1, déterminer le degré minimal n du polynôme

$$\sum_{j=1}^n k_j [\text{Cu}^{2+}]_0^j$$

pour une concentration en ions Cu^{2+} comprise entre $0,24 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

10. ☒ Quelle méthode classique en cinétique chimique utilise la même représentation graphique que celle de la figure 4 ? Expliquer succinctement l'intérêt de la démarche décrite dans cette partie 2.2.

On considère pour la suite du sujet que la loi de vitesse initiale obtenue à la question 9 décrit l'ensemble des résultats expérimentaux. On se propose d'étudier par la suite la dépendance en température des coefficients k_j .

2.3. Influence de la température

Les auteurs ont étudié l'influence de la température sur les constantes cinétiques apparentes k_1 , k_2 et k_3 qui apparaissent dans la loi de vitesse initiale posée à la question 9. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

$T^{-1}/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3,245	3,295	3,345	3,405	3,465	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\ln k_1$	-1,380	-1,980	-2,580	-3,300	-4,020	à déterminer
$\ln k_2$	7,340	6,931	6,522	6,032	5,541	67,98
$\ln k_3$	16,65	16,32	15,98	15,58	15,18	55,62

TABLEAU 2 — Données cinétiques pour différentes températures,
pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,66 \pm 0,01$.

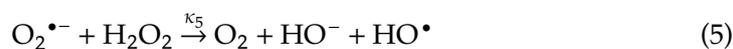
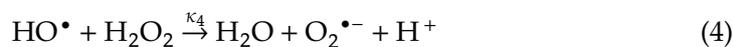
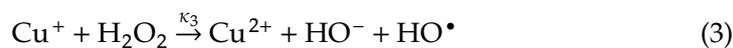
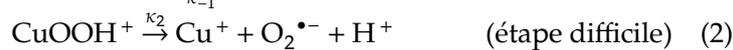
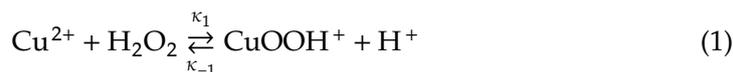
11. Donner la loi qui explicite la dépendance en température des constantes de vitesses. Préciser, pour chaque ordre, l'unité dans le système international du facteur pré-exponentiel qui apparaît dans cette loi.

12. À partir des données présentées dans le tableau 2, déterminer la valeur de l'énergie d'activation relative à la constante k_1 (on prendra $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la constante des gaz parfaits). Commenter.

3. Discussion : modèle théorique

3.1. Étude mécanistique

Les chercheurs ont proposé le mécanisme suivant pour expliquer la disparition du peroxyde d'hydrogène :



- Les paramètres κ_i sont les constantes de vitesse des actes élémentaires (i).
- HO^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont des espèces chimiques appelées radicaux (le \bullet en exposant symbolisant un électron célibataire).
- $\text{O}_2^{\bullet-}(\text{ads})$ est l'anion superoxyde adsorbé sur les parois du réacteur. $\text{O}_2^{\bullet-}$ et $\text{O}_2^{\bullet-}(\text{ads})$ sont des espèces chimiquement distinctes et doivent être traitées comme telles.

On note v_i la vitesse de l'acte élémentaire (i), associé à la constante apparente de réaction κ_i .

13. Donner l'expression de la vitesse de disparition de H_2O_2 , que l'on notera v_d , en fonction des v_i .

14. On suppose que κ_1 est négligeable devant κ_{-1} . Montrer qu'alors $[\text{CuOOH}^+]$ vérifie les hypothèses de l'approximation des états quasi stationnaires (AEQS). En déduire une expression simplifiée de v_d .

15. En appliquant également l'AEQS aux intermédiaires Cu^+ , HO^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$, exprimer v_d en fonction de v_2 et v_5 .

16. Justifier que la concentration totale en catalyseur introduite peut s'écrire :

$$C_{\text{tot}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOOH}^+].$$

17. On suppose de plus que v_2 est négligeable respectivement devant v_1 et v_{-1} . Montrer que l'on peut alors considérer que la première étape, réversible, est un équilibre établi à tout instant. On donnera l'expression de sa constante d'équilibre K_1 en fonction des constantes de vitesse κ_1 et κ_{-1} .

18. Dédire des questions 16 et 17 l'expression de $[\text{CuOOH}^+]$ en fonction de K_1 , $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{H}^+]$ et C_{tot} , puis transformer cette expression pour faire apparaître la concentration en ions HO^- , supposée constante (on notera K_e le produit ionique de l'eau).

19. En utilisant le système d'équation trouvé à la question 15, trouver la relation de proportionnalité entre $[\text{CuOOH}^+]$ et $[\text{O}_2^{\bullet-}]$.

20. En déduire que la vitesse *initiale* de disparition du peroxyde d'hydrogène suit la loi suivante :

$$v_{d,0} = \left(3 + \frac{4\kappa_5[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{\kappa_6} \right) \cdot \frac{K_1\kappa_2[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{HO}^-]}{K_e + K_1[\text{H}_2\text{O}_2]_0[\text{HO}^-]} \cdot C_{\text{tot}}$$

Le mécanisme étudié rend-il compte des résultats expérimentaux du tableau 1 (voir page 7) ?

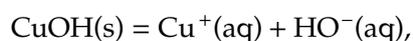
3.2. Confrontation aux résultats expérimentaux

Pour mieux rendre compte des résultats expérimentaux, le mécanisme étudié précédemment est complété par deux actes élémentaires, de constantes κ_7 et κ_8 . L'analyse du mécanisme global permet alors de retrouver les caractéristiques mises en évidence dans la partie 2. En particulier, lorsque la concentration en catalyseur est suffisamment élevée, la réaction suit approximativement la loi de vitesse suivante :

$$v_d = 4 \frac{K_1^2 \kappa_7 \kappa_8 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{HO}^-]^2}{\kappa_6 (K_e + K_1 [\text{H}_2\text{O}_2]) [\text{HO}^-]^2} \cdot C_{\text{tot}}^3.$$

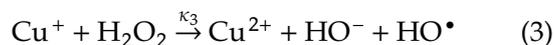
21. Selon une approximation qui sera précisée, montrer que l'on retrouve l'ordre partiel par rapport à H_2O_2 proposé dans la partie 2.1, pour $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans la partie 1.3, l'hypothèse de l'apparition d'un régime de saturation causé par un précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ avait été avancée. Des analyses plus poussées montrent qu'à haute concentration en ions Cu^{2+} , l'intermédiaire Cu^+ existe en quantité suffisante pour que l'équilibre de la dissolution de CuOH soit établi. Cet équilibre est associé à l'équation de réaction suivante :



dont la constante thermodynamique est notée K'_s .

Afin de comprendre ce régime de saturation, le mécanisme proposé à haute concentration en ions Cu^{2+} sera réduit aux étapes dites de propagation, étapes contribuant majoritairement à la vitesse de disparition en H_2O_2 . Celles-ci seront formulées, à haute concentration en ions Cu^{2+} , de la manière suivante :



22. ☒ Montrer que la vitesse de disparition de H_2O_2 admet une valeur maximale d'expression

$$v_{d,\max} = \frac{2\kappa_3 K'_s [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HO}^-]}.$$

En quoi ce résultat confirme-t-il l'existence du régime de saturation ?

REMARQUE — Cette question est volontairement non guidée : il ne faut pas hésiter à se lancer dans sa résolution, même si elle n'aboutit pas. Les initiatives et les étapes du raisonnement suivi seront valorisées lors de la correction.

