

DM6 Proposition de correction

DETERMINATION DU MECANISME REACTIONNEL POUR UNE REACTION D'ECHANGE DE LIGAND – X, ENS, ESPCI PC 2023

1. Loi d'ARRHENIUS :

- sous forme différentielle : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$
- sous forme intégrale : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

E_a : Energie d'activation

unité S.I. : $J \cdot mol^{-1}$

A : Facteur préexponentiel ou facteur de fréquence

Même dimension que k

R : Constante des gaz parfaits

$R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

T : Température absolue

unité S.I. : K

La loi d'ARRHENIUS est une loi empirique. Sans en donner d'interprétation physique de ceux-ci, elle permet à partir des paramètres d'ARRHENIUS A et E_a d'estimer la constante de vitesse à toute température.

Pour un acte élémentaire, la théorie de l'état de transition (ou théorie du complexe activé) propose, par l'intermédiaire des formules d'EYRING, une modélisation de la constante de vitesse à partir des caractéristiques de l'état de transition et des réactifs. Les formules d'EYRING font intervenir des constantes fondamentales ou des grandeurs (entropie et enthalpie standard d'activation) explicitement définies à partir de la connaissance de l'acte élémentaire, et non de paramètres déterminés empiriquement.

La modélisation de résultats expérimentaux basée sur les formules d'EYRING permet ainsi d'accéder à ces grandeurs standard d'activation et donc à des informations sur l'état de transition tandis que la détermination de l'énergie d'activation de la loi d'ARRHENIUS ne permet pas d'accéder directement à des informations mécanistiques.

2. Dans le cas de la réaction d'échange de ligand, $\Delta n = 0$

$$\text{Aussi } \ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) = - \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT} = - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$$

La représentation de $\ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de pente $\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$, ce qui permet d'accéder aux valeurs des enthalpie d'activation $\Delta_r H^\ddagger$ et entropie d'activation $\Delta_r S^\ddagger$.

3. Ligne 15 :

```
y = np.ln(k*h/(k_B*T))
```

Ligne 18 :

```
a, b = np.polyfit(x,y,1)
```

4. Ligne 22 :

```
DeltaHactivation = - R * a / 1000
```

```
print("Enthalpie standard d'activation = ", DeltaHactivation, ' kJ/mol')
```

Ligne 23 :

```
DeltaSactivation = R * b
```

```
print("Entropie standard d'activation = ", DeltaSactivation, ' J/(K*mol)')
```

5. S'il y a concomitance des trois mécanismes proposés, la vitesse globale de réaction s'écrit :

$$v = v_A + v_D + v_I = k_A[M][H_2O] + k_D[M] + k_I[M][H_2O]$$

L'eau n'étant pas consommée au cours de la réaction, sa concentration est constante et égale à $[H_2O]_0$. La loi de vitesse peut alors s'écrire :

$$v = k_{app}[M] \quad \text{avec} \quad k_{app} = (k_A + k_I)[H_2O]_0 + k_D$$

6. Dans le cas du **mécanisme associatif (A)**, **bimoléculaire**, l'**état de transition** est plus **contraint** que les deux réactifs dont il est issu : $\Delta_r S^\ddagger_{(A)}$ est **fortement négative**.

Dans le cas du **mécanisme dissociatif (D)**, **monomoléculaire**, l'**état de transition** est plus **lâche** que le réactif dont il est issu : $\Delta_r S^\ddagger_{(D)}$ est **fortement positive**.

Dans le cas du **mécanisme concerté (I)**, l'acte élémentaire est **bimoléculaire** mais deux des liaisons sont **lâches** dans l'état de transition : $\Delta_r S^\ddagger_{(I)}$ est **faible en valeur absolue**.

7.
$$\Delta_r V^\ddagger = \left(\frac{\partial \Delta_r G^\ddagger}{\partial P} \right)_T$$

Or
$$\Delta_r G^\ddagger = -RT \ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right)$$

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

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

En supposant le volume d'activation $\Delta_r V^\ddagger$ indépendant de la pression,

$$\ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) = - \frac{\Delta_r V^\ddagger}{RT} \times P + C \quad \text{où } C \text{ est une constante à température donnée.}$$

Après avoir mesuré à une température T donnée la constante de vitesse k pour différentes valeurs de la pression P , on représente $\ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right)$ en fonction de P . On obtient alors une **droite de pente** $-\frac{\Delta_r V^\ddagger}{RT}$, ce qui donne accès au volume d'activation $\Delta_r V^\ddagger$.

8. L'énoncé indique que le volume d'activation $\Delta_r V^\ddagger$ a le même signe que l'entropie d'activation $\Delta_r S^\ddagger$. Lors du mécanisme associatif, où l'on passe de deux réactifs à un état de transition plus « compact », on conçoit que le volume d'activation $\Delta_r V^\ddagger$ soit négatif.

Mécanisme	$\Delta_r V^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$	Chemin passant par le point
Associatif (A)	Fortement négatifs	C
Dissociatif (D)	Fortement positifs	A
Concerté (C)	Faibles en valeur absolue	B

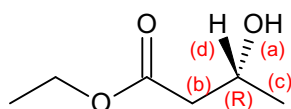
Lors du mécanisme dissociatif (D), la liaison ℓ_1 se rompt dans un premier temps tandis que la liaison ℓ_2 se forme dans un second temps. La **coordonnée de réaction** CR_2 correspond donc à la **rupture de**

la liaison ℓ_1 tandis que la coordonnée de réaction CR_1 correspond donc à la formation de la liaison ℓ_2 .

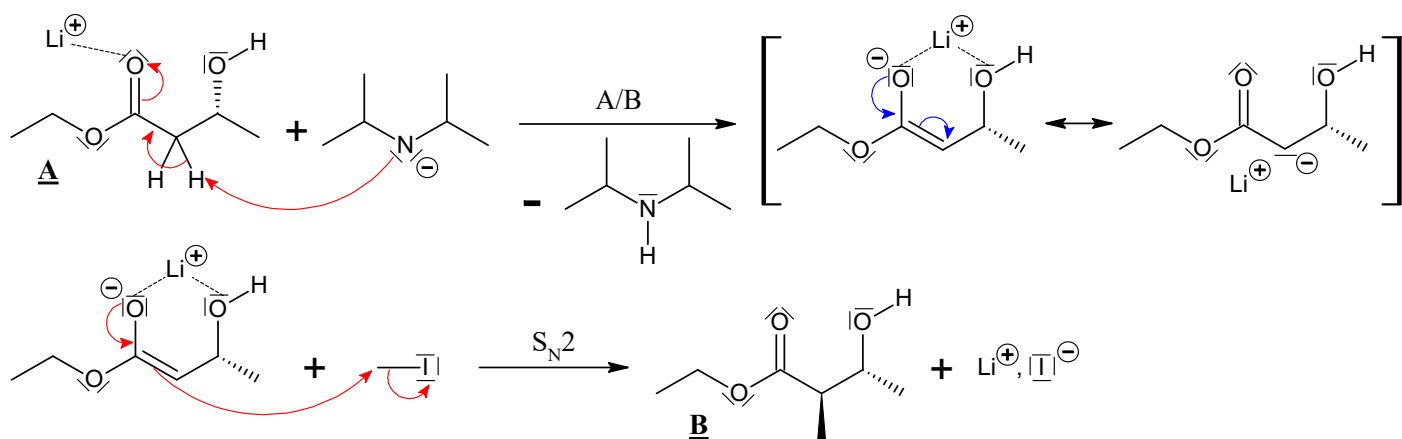
9. Pour le mécanisme dissociatif, la libération d'une molécule d'eau entre le réactif et l'état de transition correspond à un volume d'activation positif de l'ordre de grandeur du **volume molaire de l'eau** (18 mL.mol^{-1}). De même avec le signe opposé pour l'association d'une molécule d'eau dans le mécanisme associatif.
10. D'après le diagramme de MORE-O'FERRALL, le mécanisme à privilégier est le mécanisme :
 - **dissociatif (D)** dans le cas des ions $Ga^{3\oplus}$ et $Al^{3\oplus}$;
 - **associatif (A)** dans le cas des ions $In^{3\oplus}$.
11. Pour l'ion $Al^{3\oplus}$, le **mécanisme** est **dissociatif** et l'état de transition est **lâche**. On vérifie que l'entropie d'activation $\Delta_r S^\ddagger$ est « **fortement** » positive.
12. L'ion $In^{3\oplus}$ est beaucoup **plus volumineux** que ses homologues $Al^{3\oplus}$ et $Ga^{3\oplus}$, ce qui autorise l'**association d'une molécule d'eau supplémentaire dans la sphère de coordination**.

PROBLEME 3 – SYNTHÈSE D'UNE GERMINICIDE – D'APRÈS *G2E PC 2023*

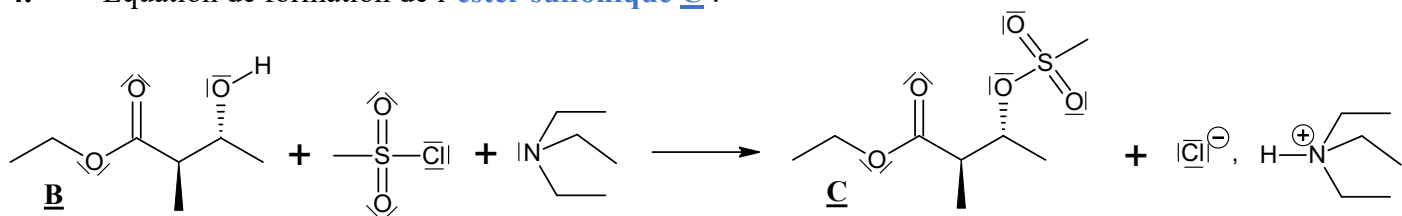
1. Descripteur stéréochimique :



2. Le LDA est une **base forte** qui permet de **déprotoner le carbone en α de la double liaison $C=O$** de l'ester.
3. Mécanisme de la **C-alkylation** :



4. Equation de formation de l'**ester sulfonique C** :



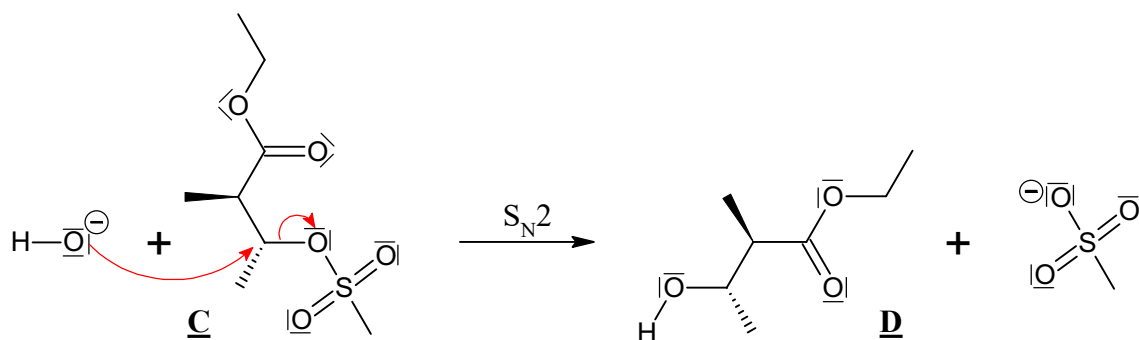
On utilise la triéthylamine NEt_3 comme base plutôt que l'ammoniac NH_3 car l'ammoniac est aussi nucléophile et pourrait se substituer au groupe mésylate de l'ester sulfonique **C**.

5. ① La séquence permet l'**isomérisation du composé B en son diastéréoisomère D**.

② L'**étape 2** est une **activation électrophile de l'alcool**.

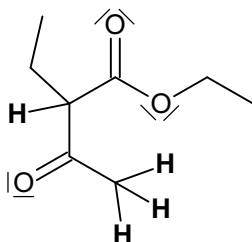
L'**étape 3** est une substitution nucléophile qui assure l'**inversion de configuration** du carbone asymétrique portant le groupe hydroxyle.

③ Pour permettre l'inversion de WALDEN, l'**étape 3** a lieu selon un mécanisme S_N2 :

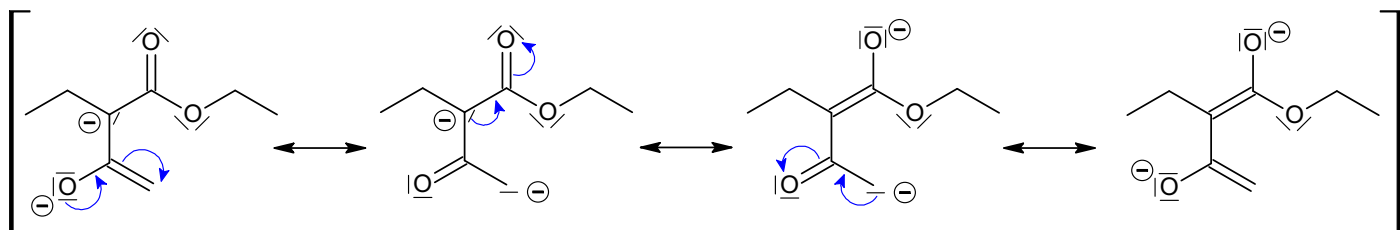


6. L'hydroxyde de sodium n'a pas été utilisé à la place du carbonate de calcium $CaCO_3$ pour **éviter la saponification de l'ester**.

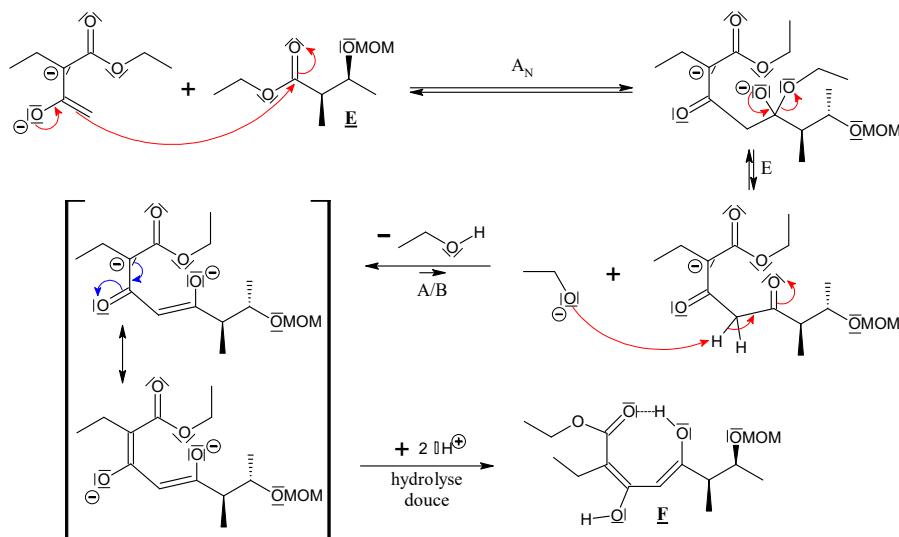
7. Les atomes d'hydrogène acides sont repérés en gras :



Formule du dianion formé par action de la base forte :



8. Mécanisme pour la formation du composé **F** :

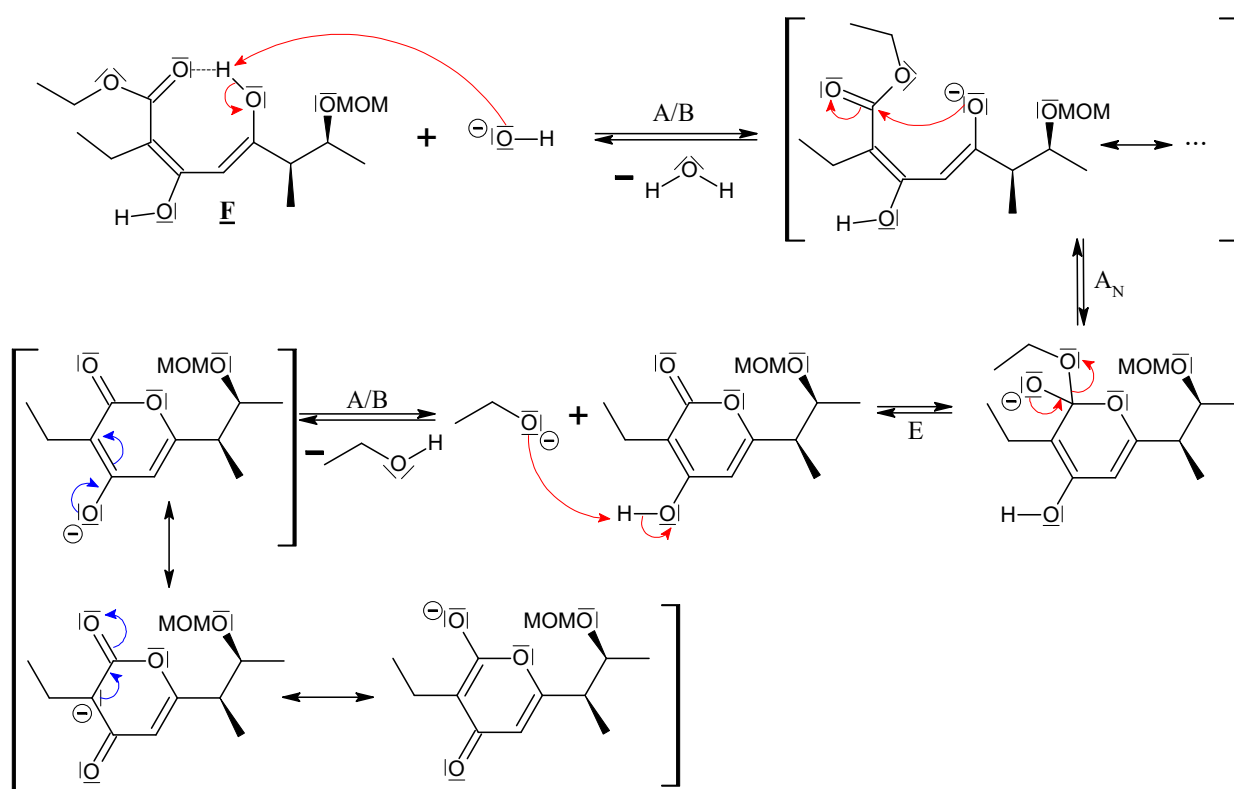


La force motrice de la réaction est l'équilibre acido-basique entre l'ion éthanolate et la β -dicétone.

Le composé **F** est obtenu majoritairement par rapport à ses tautomères car il est stabilisé par conjugaison et par la formation d'une liaison *H* intramoléculaire.

L'hydrolyse doit être douce afin d'éviter d'hydrolyser les fonctions acétal et ester.

9. Mécanisme de transestérification :



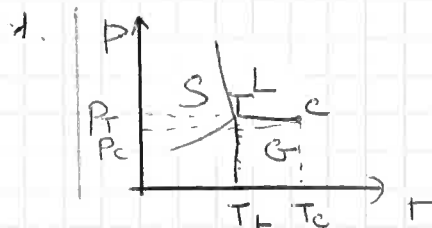
Après protonation et hydrolyse acide de l'acétal, la **germinicide N** est obtenue.

10. La fonction alcool du composé **D** est protégée sous forme d'acétal lors de l'étape 4.

La **déprotection** a lieu par hydrolyse acide de l'étape 6.

La protection de la fonction alcool du composé **D** a permis d'éviter qu'elle n'intervienne dans une réaction de transestérification.

binari eau pinène.



T: point triple.
C: point critique.

2. $p_p(293K) = 430Pa$

$p_{pinène(l)}^* = p_{pinène(v)}^* \quad K^0 = \frac{p_p}{p^0}$ à l'équilibre.

On calcule la masse de pinène vaporisée dans 1 m³ à cette température si on est à l'équilibre: $p_p V = n_p^v RT$

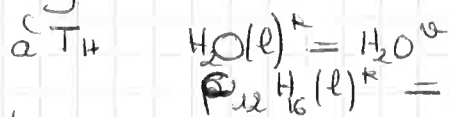
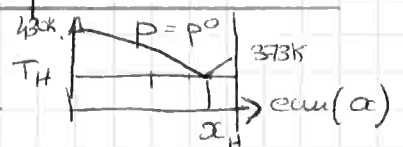
$n_p^v = \left(\frac{RT}{p_p}\right)^{-1} = \left(\frac{8,31 \times 293}{430}\right)^{-1} = 0,496 \text{ mol} \Leftrightarrow m_p^v = n_p^v \times M_p$

où $M(\text{pinène}) = 10 \times 12 + 16 = 136 \text{ g mol}^{-1}$

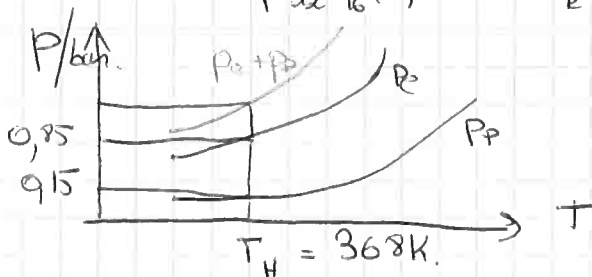
$m_p^v = 24 \text{ g} > 5 \text{ g}$ La situation est dangereuse.

3. eau polaire protique et le pinène apolaire aprotique sont non miscibles et forment un hétéroazeotrope.

Il faut trouver les coordonnées de l'hétéroazeotrope.



$p_{eau} = p_e(T_H)$ or $p^0 = p_{eau} + p_{pinène}$
 $p_{pinène} = p_p(T_H)$ $= p_e(T_H) + p_p(T_H)$
 $= 1 \text{ bar}$



Dans l'atmosphère, la température d'ébullition du mélange est 368K

4 à cette température

$p_e(T_H) = 0,85 \text{ bar}$
 $p_p(T_H) = 0,15 \text{ bar}$

$p_{eau} = p_e(T_H) = x_e^v p^0$
 $p_{pinène} = p_p(T_H) = x_p^v p^0$

6. On veut produire 1 kg de pinène $m_p = \frac{1000}{136} = 7,35 \text{ mol}$

$x_e^v = 0,85 = \frac{m_e}{m_e + m_p}$

$x_p^v = 0,15 = \frac{m_p}{m_e + m_p}$

$m_e = m_p \times \frac{0,85}{0,15} = 41,65 \text{ mol}$

$m_e = 749,7 \text{ g}$

7. L'allure du diagramme était donné qu'en 3

• On trouve les températures d'ébullition :

$$p_{\text{sat}}(T_{\text{eb}}) = p^0$$

$$T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 373\text{K}$$

$$T_{\text{eb}}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}) = 436\text{K}.$$

• On a vu $T_H : x_H = 0,85 \quad T_H = 368\text{K}.$

• pour $x_e^v = 0,6 < x_H$ $p_{\text{eau}} = 0,6 \text{ bar}.$ $p_{\text{pétrole}} = 0,4 \text{ bar}.$

$$\text{On a } \text{C}_{12}\text{H}_{16}^*(l) = \text{C}_{12}\text{H}_{16}^*(g)$$

$$p_{\text{pétrole}} = p_p(T) = 0,4 \text{ bar}. \quad T = 397\text{K}.$$

• pour $x_e^v = 0,9 > x_H$ $p_{\text{eau}} = 0,9 \text{ bar}.$

$$\text{On a } \text{H}_2\text{O}^*(l) = \text{H}_2\text{O}^*(g)$$

$$\text{et } p_{\text{eau}} = p_e(T) \Rightarrow 0,9 \text{ bar} \quad T = 370\text{K}.$$

