

Centrale PC 2016 - Chimie

Corrigé

proposé sur [Tout pour CPGérer](#) - corrigé par A. Cornet



Ce corrigé peut contenir des erreurs. Merci de les notifier à tout.pour.cpgerer@gmail.com.

A Autour des biopiles enzymatiques

A.I Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase

A.I.1 Rôle du catalyseur

Q.1. Quelle(s) information(s) fournit ce profil réactionnel sur la réaction ?

Solution :

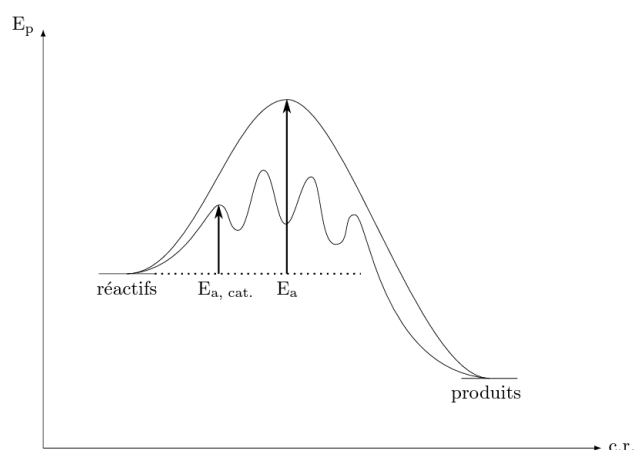
- État de transition précoce, car plus proche en énergie du réactif
- Réaction exothermique : les produits sont plus stables que les réactifs.
- La réaction s'effectue en une seule étape, car il n'y a qu'une seule barrière.

Remarque

Le fait que la réaction se fasse en un acte élémentaire semble hautement invraisemblable compte tenu du bilan de la réaction.

Q.2. Tracer, sur cette figure, l'allure d'un profil réactionnel de cette même réaction catalysée.

Solution : On obtient une courbe comme ceci :



Q.3. Expliciter l'influence de la catalyse sur la thermodynamique et la cinétique d'une réaction. La catalyse enzymatique se distingue-t-elle des autres types de catalyse ?

Solution : Sur la thermodynamique : aucun effet : l'énergie des réactifs et des produits ne change pas.

Par contre, la cinétique est fortement impactée : il y a diminution de l'énergie d'activation, donc par la loi d'Arrhenius ($k = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$), la réaction est plus rapide.

Sur cet aspect là, la catalyse enzymatique ne se distingue pas des autres types de catalyse.

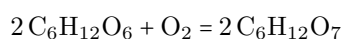
La catalyse enzymatique utilise des enzymes, contrairement à des catalyses hétérogènes, qui utilisent souvent des solides. Elle se distingue aussi en moindre mesure des catalyses avec des complexes de métaux de transition.

A.I.2 Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michaelis-Menten

A propos des résultats expérimentaux

Q.4. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase.

Solution : La réaction d'oxydation du glucose en acide glutonique a pour bilan :



Q.5. Comment obtenir expérimentalement la valeur de la vitesse initiale ? *La réponse pourra s'appuyer sur un schéma.*

Solution : Expérimentalement, la vitesse initiale d'une réaction peut être déterminée par la pente de la tangente à l'origine de la courbe décrivant l'évolution temporelle de la concentration en acide glutonique P .

Remarque

On verra par la suite que le modèle de Michaelis-Menten s'appuie sur l'approximation des états quasi-stationnaires appliquée au complexe enzyme-substrat ES . Par conséquent, la courte période d'induction nécessaire à la formation initiale de cette espèce n'est en général pas prise en compte, et la vitesse initiale est lue comme la pente maximale de la tangente à la courbe $[P] = f(t)$, correspondant à l'instant t où $[ES]$ est maximale.

Q.6. Analyser l'allure de la courbe. Comment interpréter l'asymptote horizontale pour des valeurs élevées de la concentration initiale en glucose ?

Solution : La courbe $v_0 = f([\text{glucose}]_0)$ peut être considérée linéaire pour une très faible concentration en substrat glucose (tangente à l'origine), conformément à la description de l'énoncé pour un mécanisme de Michaelis-Menten. À forte concentration en glucose, l'enzyme est saturée en substrat. Autrement dit, l'équilibre de formation du complexe enzyme-substrat ES est entièrement déplacé dans le sens direct, il n'y a plus d'enzyme libre, et $[ES] = [E]_0$. Dans ce cas, la vitesse de la réaction peut être obtenue par $v_{max} = k_b[ES] = k_b[E]_0$ devenant ainsi indépendante de la concentration en substrat glucose.

A propos du modèle

Q.7. Préciser pour quelle(s) espèce(s) chimiques(s) l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable et sur quel intervalle de temps. Justifier.

Solution : L'approximation des états quasi-stationnaires peut être appliquée au complexe enzyme-substrat ES , dont la concentration reste très faible et par conséquent varie peu tout au long de la réaction, sauf au tout début, lorsqu'un temps d'induction est nécessaire à l'établissement du régime stationnaire.

Rapport du jury

L'approximation des états quasi-stationnaires n'est pas toujours correctement explicitée ou appliquée, notamment en ce qui concerne la nature des espèces concernées et la durée pendant laquelle cette approximation est valable.

Q.8. Écrire la loi de conservation de l'enzyme à l'instant t , $[E]_0$ représentant la concentration initiale en enzyme.

Solution : Par conservation de la concentration en enzyme : $[E]_0 = [E] + [ES]$.

Q.9. Sachant que l'enzyme est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose, que peut-on dire de la concentration du glucose libre par rapport à la concentration totale du glucose ?

Solution : Par conservation de la concentration en substrat glucose, noté S : $[S]_0 = [S] + [ES]$
L'enzyme étant introduite en quantité catalytique, on a alors $[ES] \ll [S]_0$, on obtient alors $[S] \simeq [S]_0$.

Q.10. Montrer que l'expression de la vitesse v dans le cadre de ce modèle peut s'écrire :

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_m + [S]} \quad (1)$$

Préciser l'expression de $v_{\max}$ et de K_m .

Solution : On a $v = k_b[ES]$ et l'équilibre de la première réaction donne $k_a[E][S] = k'_a[ES]$.

Une question précédente nous donne $[E] = [E]_0 - [ES]$.

On a alors

$$k_a([E]_0 - [ES])[S] = k'_a[ES] \Leftrightarrow [ES] = \frac{k_a[E]_0[S]}{k'_a + k_a[S]}$$

Ainsi :

$$v = \frac{k_b k_a [E]_0 [S]}{k'_a + k_a [S]} = \frac{k_b [E]_0 [S]}{\frac{k'_a}{k_a} + [S]} = \frac{v_{\max} [S]}{K_M + [S]}$$

On a alors $v_{\max} = k_b [E]_0$ et $K_M = \frac{k'_a}{k_a}$

Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle

Q.11. Quelle(s) caractéristique(s) cinétique(s) du modèle de Michaelis-Menten rend(ent) compte des résultats expérimentaux obtenus ?

Solution : Il faut comparer le modèle avec la figure 2.

Dans cette figure, on a introduit l'enzyme en proportions catalytiques par rapport au substrat, donc $[E]_0 \ll [S]_0$.

Analysons alors les trois caractéristiques du modèle de Michaelis-Menten données dans l'énoncé :

- *Affirmation* : La vitesse initiale de formation du produit est à $[E]_0$;
Cohérence avec l'expérience : La figure 2 ne donne pas d'information sur cette affirmation.
- *Affirmation* : Pour une faible concentration initiale en glucose, la vitesse initiale est proportionnelle à $[S]_0$.
Cohérence avec l'expérience : En effet, le tracé $v_0 = f([S]_0)$ est linéaire à basse concentration en glucose. C'est cohérent.

— *Affirmation* : Pour une forte concentration initiale en glucose, la vitesse initiale est indépendante de $[S]_0$ et égale à $v_{\max}$.

Cohérence avec l'expérience : En effet, on observe que la vitesse initiale est constante à haute concentration initiale en glucose, et c'est un maximum.

Q.12. Proposer une estimation de la valeur expérimentale de $v_{\max}$ pour la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase.

Solution : Lorsque la concentration en glucose est très grande, on obtient une vitesse initiale égale à $v_{\max}$, on peut alors lire sur la figure 2 que $v_{\max} \simeq 3.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Q.13. En déduire une seconde estimation de la valeur de $v_{\max}$. Commenter ce résultat et discuter de la donnée du carré du coefficient de corrélation linéaire r^2 pour la validation du modèle de Michaelis-Menten pour cette réaction.

Solution : D'après le modèle de Michaelis-Menten,

$$v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{K_M + [S]_0} \Leftrightarrow \frac{1}{v_0} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{v_{\max}}$$

On a alors l'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{v_{\max}}$, donc $v_{\max} = 5.367 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

On a un $r^2 > 0.99$, ce qui confirme que le modèle de Michaelis-Menten est valide.

A.II Biopile glucose/dioxygène : un dispositif pour convertir de l'énergie solaire en énergie électrique

A.II.1 Fonctionnement général de la biopile et tension à vide

Q.14. Le schéma de la biopile étudiée est reproduit sur la figure B du document réponse. Compléter cette figure en orientant les flèches des déplacements des électrons entre enzymes et électrodes via les espaces médiateurs M et M' . Préciser quelle électrode est l'anode et laquelle est la cathode.

Solution : On a une oxydation au niveau de l'enzyme GOx, d'où l'apport d'électrons au circuit. La réduction se fait au niveau de l'enzyme BOD, d'où le départ des électrons du circuit.

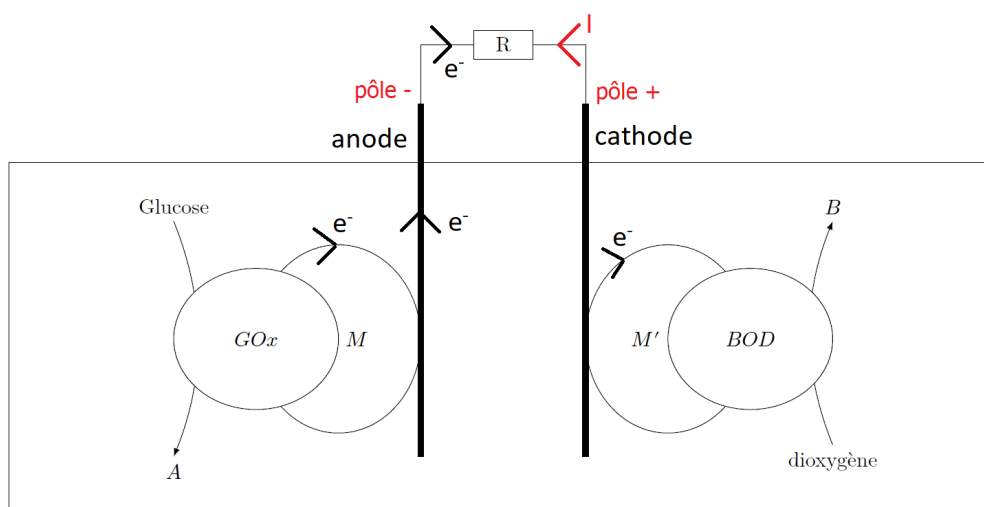


FIGURE 1 – Schéma complété de la biopile

Q.15. En déduire le sens du passage du courant électrique dans la résistance et la polarisation de la biopile.

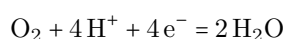
Solution : Cf question précédente

Q.16. Écrire les équations des réactions intervenant aux électrodes lorsque la biopile fonctionne.

Solution : Anode : oxydation :



Cathode : réduction :



Q.17. Sachant que la valeur de l'enthalpie libre standard, à 298 K, de la réaction de fonctionnement de la biopile pour une mole de dioxygène est $-2.510 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, déterminer la tension à vide standard de la pile à cette température. Prévoir l'effet d'une augmentation de la température sur celle-ci, en supposant la réaction sous contrôle enthalpique (contribution négligeable du terme entropique dans l'enthalpie libre standard de réaction).

Solution : On a $\Delta_r G^\circ = -4\mathcal{F}e^\circ \Leftrightarrow e^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{4\mathcal{F}} = 0.65 \text{ V}$

De plus,

$$\begin{aligned} e^\circ &= -\frac{\Delta_r G^\circ}{4\mathcal{F}} \\ &= -\frac{\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ}{4\mathcal{F}} \\ \Rightarrow \frac{de^\circ}{dT} &= \frac{\Delta_r S^\circ}{4\mathcal{F}} \simeq 0 \end{aligned}$$

car l'effet entropique est négligeable.

Ainsi l'augmentation de température n'a quasiment aucun effet sur la tension à vide de la pile.

A.II.2 Applications

Q.18. Interpréter ces observations expérimentales.

Solution : Le fait que la puissance ait diminué vient du fait que la concentration en glucose diminue au fur et à mesure que la pile débite.

Q.19. Proposer une interprétation à ces observations expérimentales.

Solution : Lorsque la lampe est allumée, la photosynthèse se fait, ce qui entraîne une augmentation des concentrations de glucose et de dioxygène. On observe alors une augmentation de l'intensité pour l'électrode avec GOx. Pour l'électrode avec BOD, il faut se souvenir, que l'on a une réduction, donc on a un courant négatif. On observe bien alors une augmentation de courant (en valeur absolue) lorsque la lampe est allumée (forcée car dans la pile $i_a = -i_c$).

Par le même raisonnement, on explique aussi que sous illumination la puissance maximale est bien plus grande que dans l'obscurité, car $\mathcal{P} = u \times i$.

Q.20. Quelle donnée quantitative pourrait-on obtenir sur le processus de photosynthèse à partir de cette expérience ?

Solution : L'intensité à une électrode est relié linéairement à la concentration des espèces. Ainsi, lors de l'illumination, on a des informations sur la réaction de photosynthèse :

- On pourrait accéder à la cinétique de la photosynthèse en observant la vitesse d'augmentation des courants.
- On pourrait accéder au rapport stœchiométrique entre le glucose et le dioxygène créés lors de la photosynthèse, en comparant la hauteurs des sauts de courant lors de l'illumination de la plante.

Remarque

Le saut pour le dioxygène est environ trois fois plus grand que pour le glucose, la réaction de photosynthèse produit à priori trois fois plus de dioxygène que de glucose.

Le dioxyde de carbone et l'eau doivent réagir pour former du glucose et du dioxygène (c'est l'inverse d'une combustion), on a $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

Cependant, nous n'avons pas pris en compte la respiration de la plante qui consomme du dioxygène. Ni le fait que la pile débite.

A.III Biopile glucose/urée à gradient de pH : un dispositif à vocation médicale

A.III.1 Gradient de pH et évolution des potentiels d'électrode

Q.21. Prédire les évolutions temporelles du pH dans chacun des compartiments lorsque la pile ne débite pas. Justifier.

Solution : Du côté gauche, le glucose se transforme en acide gluconique selon l'équation : $\text{glucose} + \text{H}_2\text{O} = \text{acide gluconique} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, ce qui tend à diminuer le pH.

Du côté droit, c'est plus compliqué. En comparant les pK_a , on observe que CO_2 et NH_3 n'ont pas de domaine commun, donc il y aura une réaction acide-base : $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$, qui eux ont un domaine commun.

La réaction d'uréase devient alors : $\text{H}_2\text{NCONH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$

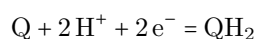
Le pH est alors déterminé par la relation de Henderson appliquée au couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:

$$\text{pH} = pK_a + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = pK_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9.2$$

Le pH est alors constant du côté droit car on produit autant d'ions ammonium NH_4^+ que d'ammoniac.

Q.22. Écrire la demi-équation électronique du couple Q / QH₂ et l'expression du potentiel associé à ce couple.

Solution :



Par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ(\text{Q}/\text{QH}_2) + \frac{RT \ln(10)}{2\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Q}][\text{H}^+]^2}{[\text{QH}_2](c^\circ)^2} \right)$$

Q.23. En déduire le pôle positif et le pôle négatif de la biopile et écrire les réactions aux électrodes lorsque la pile débite.

Solution : On note $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}}$ la constante de Nernst.

On suppose que le mélange reste équimolaire au cours des réactions, donc par la relation de Nernst de la question précédente : $E = E^\circ - \varepsilon \text{pH}$

- A gauche, le pH est plus faible qu'à droite, dû à la formation d'un acide, donc le potentiel est alors plus grand à gauche qu'à droite : le pôle positif est alors à gauche, et le pôle négatif est à droite.
- Ainsi, par la règle du gamma, on a :
 - Dans le compartiment de gauche : réduction de la benzoquinone (en hydroquinone) $Q \longrightarrow QH_2$.
 - Dans le compartiment de droite : oxydation de l'hydroquinone (en benzoquinone) $QH_2 \longrightarrow Q$

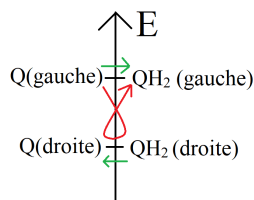


FIGURE 2 – Illustration de la règle du gamma

Q.24. Interpréter le plus précisément possible l'allure de cette courbe et commenter, en les justifiant, les places relatives des différentes espèces.

Solution :

Rapport du jury



Le diagramme $\Delta E - pH$ est souvent confondu à tort avec un simple diagramme $E - pH$.

- *Commentaire sur les pentes :* On a des pentes différentes, car on a pas le même nombre de protons échangés lors de la réaction : on en a 2 pour QH_2 , 1 pour QH^- , et aucun pour Q^{2-} , c'est pourquoi la pente est nulle, car la différence de potentiel est alors indépendante du pH.
- *Valeur de ΔE :* Pour un pH inférieur à 7, la pile débite dans un certain sens, et une fois ce pH dépassé, elle débite dans l'autre sens (l'anode devient la cathode et inversement), d'où le fait que ΔE devienne négatif pour un pH supérieur à 7.
- *Attribution des domaines :* On peut attribuer des domaines de prédominances grâce à la relation de Nernst :
 - Par exemple pour un pH entre 0 et 10, si la différence de potentiel observée est supérieure à celle de la courbe (qui représente le mélange équimolaire), alors, par la relation de Nernst, on a plus de Q que de QH_2 et inversement lorsque l'on se situe en-dessous de la courbe.
 - L'hydroquinone est un diacide, donc on retrouve ses formes basiques à haut pH.

Q.25. Établir, dans le domaine de pH 0-10, la relation affine théorique entre la tension à vide ΔE de la pile modèle et la différence de pH entre les deux compartiments de la pile : $|\Delta pH| = pH_a - pH_c$, où a et c désignent respectivement l'anode et la cathode de la pile.

Solution : Lorsque l'on a un mélange équimolaire, on a par la relation de Nernst :

$$E = E^\circ - \varepsilon pH$$

Pour une pile, on a :

$$\Delta E = E_c - E_a = \varepsilon (pH_a - pH_c) = \varepsilon |\Delta pH|$$

Remarque

C'est simplement une pile de concentration, ici en ions oxonium H_3O^+ .

Q.26. On cherche à déterminer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple de Q/QH₂. Une lecture graphique du diagramme de la figure ?? permet-elle d'y avoir accès ?

Solution : Aucune lecture graphique du potentiel standard n'est possible, car l'expression de ΔE en fonction du pH ne dépend pas du potentiel standard.

Remarque

C'est là la différence avec un diagramme E-pH !

Par exemple, le point à pH = 0 n'est juste $\Delta E = \varepsilon(7 - 0) = 0.42 \text{ V}$.

Q.27. Proposer un protocole expérimental détaillé et l'exploitation des résultats permettant de déterminer expérimentalement ce potentiel standard. *Le temps nécessaire à la rédaction de la réponse à cette question est pris en compte dans le barème.*

Solution : Il faut juste utiliser une autre couple dans l'un des compartiments, pareil en mélange équimolaire, et dont on connaît le potentiel standard.

On aurait alors : $\Delta E = E^\circ(\text{Q}/\text{QH}_2) - E^\circ(\text{Ox}/\text{Red}) + \varepsilon|\Delta \text{pH}|$

On pourrait alors déterminer le potentiel standard.

A.III.2 Rôle du catalyseur

Q.28. Attribuer chacune des courbes i, ii, iii et iv à une des électrodes (1), (2), (3) et (4) et expliciter leur allure.

Solution : D'après la figure 10, plus le potentiel est haut, plus le pH est acide, par la figure 10.

Courbe	Électrode	Allure
i	(1)	Solution devient plus acide mais lentement car enzyme acidifie lentement
ii	(2)	Solution devenant plus basique mais lentement à cause de l'enzyme
iii	(3)	Solution devenant plus acide rapidement (réaction avec HCl rapide)
iv	(4)	Solution devenant plus basique rapidement (réaction avec NaOH rapide)

L'enzyme met un certain temps à réagir avec le substrat, d'où le changement « lent » de pH.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : La présentation sous forme de tableau rend le tout plus lisible pour le correcteur.

Remarque

La compréhension de la figure 10 et 11 permettent de vérifier le raisonnement de la question **Q.23**.

Q.29. Estimer le temps de charge de la biopile glucose/urée, ainsi que la tension à vide atteinte lorsque la biopile est chargée.

Solution : Pour que la pile soit chargée (donc que ΔE soit constant), il faut que les deux courbes associées aux électrodes soient constantes. Or la courbe ii n'est à aucun moment stable sur la figure 11, ce qui empêche d'avoir une bonne estimation.

Il vient alors à nous deux solutions :

- Soit on considère que lorsque l'électrode (1) est stable, alors la variation de l'électrode (2) est négligeable et la pile est alors chargée lorsque (1) est stable, c'est-à-dire au bout de 2 h ;
- Soit on essaie de prédire le moment où l'électrode (2) est stable, c'est-à-dire environ 10 h.

Remarque

On indique plus tard dans le sujet que le temps de charge est de 12 heures, donc la seconde option semble celle qui est valide.

Q.30. Attribuer les courbes aux électrodes (1) et (2) et annoter la figure C du document réponse en indiquant la courbe relative à l'oxydation et celle relative à la réduction des espèces Q et QH_2 .

Solution : On utilise pour cela la question **Q.23** :

- L'électrode (1) (celle au GOx) est le siège d'une oxydation, donc le courant est positif.
- L'électrode (2) (celle à l'uréase) est le siège d'une réduction, donc le courant est négatif.

Q.31. Peut-on retrouver la valeur de la tension à vide de la biopile modèle étudiée à partir de la figure ??? Justifier.

Solution : La tension à vide est définie comme la tension de la pile lorsque le courant est nul. On lit ici (cf figure 3) : $e^\circ = 0,22 - 0,02 = 0,20 \text{ V}$.

Q.32. Prévoir la valeur de la tension aux bornes d'une biopile glucose/urée qui débiterait un courant de $250 \mu\text{A}$ et la valeur de la puissance de la pile.

Solution : Si $I = 0,25 \text{ mA}$, on lit $e = 0,20 - 0,05 = 0,15 \text{ V}$.

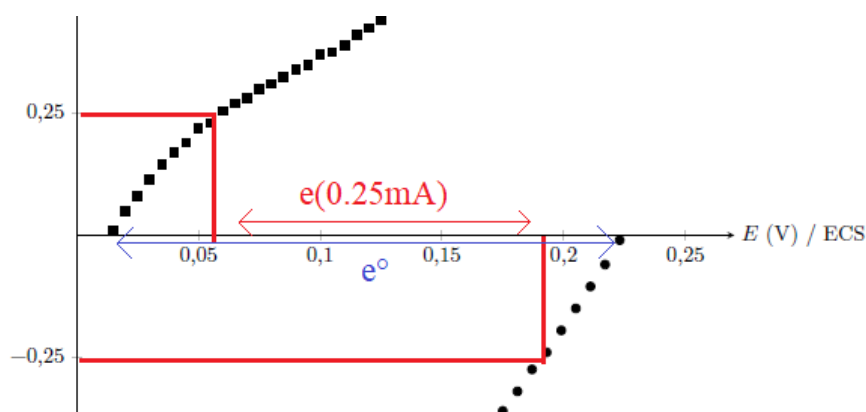


FIGURE 3 – Courbes intensité-potentiel liées à la tension à vide et en fonctionnement de la biopile.

La puissance est alors $\mathcal{P} = e \times I = 38 \mu\text{W}$.

Q.33. Confronter les caractéristiques de la biopile réelle à celles de la pile modèle et des électrodes qui la constituent.

Solution :

- Temps de charge 12 h : cohérent avec les courbes de la figure 11 ;
- Tension à vide : $e^\circ = \varepsilon|\Delta pH| = 0.06 \times (6.6 - 3.9) = 0.162$ V. On a une pile qui débite moins que théoriquement (logique).
- Puissance maximale de $4.9 \mu\text{W}$: on a déterminé avant une puissance à $38 \mu\text{W}$, sans être forcément la puissance maximale, donc la puissance est beaucoup plus faible en réalité que théoriquement.
- Puissance maximale atteinte à 0.073 V : c'est-à-dire $I = 0.07$ mA. Pour trouver la puissance maximale de notre étude théorique, il faudrait avoir accès aux données plus précisément, mais c'est plausible que la puissance maximale se trouve pour cette intensité.

B Autour des flavonoïdes

B.I Propriétés anti-oxydantes des flavonoïdes

Q.34. Analyser les conditions expérimentales choisies. Conclure.

Solution :

- On se place à 520 nm : c'est une longueur d'onde où seul le DPPH absorbe beaucoup
- On a $[\text{catéchine}]_0 \ll [\text{DPPH}]_0$: on se place en dégénérescence de l'ordre, on peut négliger la variation de concentration de catéchine.

Q.35. Dans l'hypothèse où la réaction admet un ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, écrire l'expression de la loi de vitesse de la réaction dans le cadre des conditions expérimentales choisies.

Solution : On a un ordre 1 par rapport à chaque réactif, donc la vitesse s'écrit : $r = k[\text{catéchine}][\text{DPPH}]$.

Or, on a $[\text{catéchine}]_0 \ll [\text{DPPH}]_0$, donc $[\text{catéchine}](t) \simeq [\text{catéchine}]_0$.

On peut alors poser $k_1 = k[\text{catéchine}]_0$, on a alors : $r = k_1[\text{DPPH}]$.

Q.36. Proposer une valeur pour la constante de vitesse de la réaction dans les conditions expérimentales choisies et dans le cadre de l'hypothèse proposée. Conclure.

Cette question n'est pas guidée et demande de l'initiative de la part du candidat. Même si elles n'ont pas abouti, les pistes de recherche doivent être consignées, si elles sont pertinentes, elles seront valorisées. Le barème tient compte du temps nécessaire pour explorer ces pistes et élaborer un raisonnement.

Solution : Vu la figure 14, on peut dire que l'absorbance est uniquement due au DPPH, donc par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon l [\text{DPPH}]$$

Or,

$$\begin{aligned} r &= -\frac{d[\text{DPPH}]}{dt} = k_1[\text{DPPH}] \\ \Leftrightarrow \frac{dA}{dt} &= -k_1 A \\ \Leftrightarrow A &= A_0 \exp(-kt) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi : } A(t) - A(t+T) &= A_0 [\exp(-kt) - \exp(-k(t+T))] \\ \Leftrightarrow A(t) - A(t+T) &= A_0 \exp(-kt) [1 - \exp(-kT)] \\ \Leftrightarrow \ln(A(t) - A(t+T)) &= \ln(A_0) + \ln(1 - \exp(-kT)) - kt \\ \Leftrightarrow \ln(A(t) - A(t+T)) &= \text{cte} - kt \end{aligned}$$

Le tracé $\ln(A(t) - A(t+T)) = f(t)$ est une droite de pente $-k$.

A.N. : pente = $\frac{-2.7 - (-0.2)}{2} = -1.25 \text{ s}^{-1}$. Donc $k = 1.25 \text{ s}^{-1}$.

La réaction est finalement très rapide et ne dure que quelques secondes.

Rapport du jury



REMARQUE DU PROFESSEUR : Ne pas oublier de conclure, même si c'est peu intéressant.

Remarque

Le fait d'utiliser $A(t+T)$ est appelée la méthode de Guggenheim est utile en cinétique lorsque l'on a pas accès à A_0 , mais que l'on a des points pris régulièrement (espacés de T).

Cependant, cette méthode ne fonctionne que pour l'ordre 1.

B.II Synthèse des flavonoïdes glycosylés dans le cadre de la chimie verte

B.II.1 Étude comparative de deux voies de synthèse du motif sucre 1

Q.37. Quelles est la nature des étapes 1 et 6 ? Proposer une équation pour la réaction mise en jeu dans l'étape 6 en utilisant une écriture simplifiée pour les composés organiques.

Solution : Les étapes 1 et 6 sont des oxydations.

Exemple sur l'étape 6 : $\text{R-CHOH-CH}_3 = \text{R-CO-CH}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, c'est une oxydation.

Q.38. Donner l'équation de la réaction de formation du composé organo-métallique utilisé dans l'étape 2. Justifier le choix du solvant diéther. Quels sont les inconvénients et contraintes de l'utilisation de ce type de réactif ? Quel autre réactif, non mentionné sur le schéma de la synthèse, faut-il utiliser pour finaliser l'étape 2 ? Justifier.

Solution : Réaction de formation : $\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{Br}_{(\text{org})} + \text{Mg}_{(\text{s})} = \text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{MgBr}_{(\text{org})}$

Le diéther est une base de Lewis aprotique stabilisant l'organomagnésien.

Rapport du jury

Le rôle de base de Lewis de l'éther dans la synthèse magnésienne n'est pas toujours évoqué.

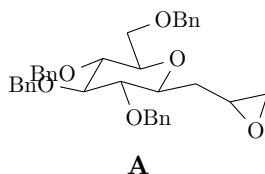
Inconvénients et contraintes :

- Un organomagnésien est très réactif, notamment avec l'eau, donc il faut un solvant et une verrerie anhydre et travailler sous atmosphère inerte.
- Il faut aussi ajouter l'organomagnésien au goutte-à-goutte dans le milieu réactionnel afin d'éviter le couplage de Wurtz.

Pour finaliser l'étape 2, il est nécessaire d'hydrolyser le produit formé, en utilisant une solution aqueuse légèrement acide (NH_4^+ , Cl^-).

Q.39. Quel est la formule du composé **A** produit dans l'étape 4 ? Justifier l'intérêt de l'utilisation de ce type de composé comme intermédiaire de synthèse.

Solution : On forme un époxyde, cela permet de passer d'un alcène nucléophile à un époxyde avec des carbones électrophiles.



Q.40. Le DIBAL libère un ion hydrure. Proposer un mécanisme pour la réaction mise en jeu entre le composé **A** et le DIBAL dans l'étape 5.

Solution : L'hydrure ouvre l'époxyde du côté le moins encombré.

Q.41. Quel(s) inconvénient(s) présente la synthèse proposée par Howard et Withers du point de vue de la « chimie verte » ?

Solution :

- Économie d'atomes très faible.
- Les étapes 1 et 6 utilisent des composés dangereux (composés à base de chrome, dichlorométhane (CH_2Cl_2)).
- Le rendement global n'est pas très bon, notamment dû au nombre important d'étapes.

Q.42. Justifier la stabilité du composé **1** produit par rapport aux autres dérivés.

Solution : D'après les structures des pyranoses et furanoses proposées dans les données, la formation du composé **1** est le composé le plus stable car :

- Un cycle à 6 est plus stable qu'un cycle à 5 ;
- La formation du composé β est plus stable que celle du composé α , car tous les substituants sont en position équatoriale (moins de gêne stérique).

Remarque

Si on avait étudié le glucopyranose (celui avec un OH, pas avec $\text{CH}_2\text{--CO--CH}_3$ comme dans le composé **1**), la forme α aurait été prédominante, c'est ce que l'on appelle l'effet anomère.

Q.43. Calculer l'économie d'atomes (AE) pour cette synthèse et la comparer à celle de la synthèse d'Howard et Withers.

Solution : D'après la définition de l'économie d'atomes :

$$AE = \frac{M(1)}{M(\text{glucose}) + M(\text{pentanedione})M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{220}{180 + 100 + 84} = 64\%$$

Cette synthèse est meilleure car :

- Se fait en « one pot » : on a qu'une seule réaction, donc certainement un meilleur rendement que la synthèse précédente.
- L'économie d'atomes est bien meilleure.
- La synthèse utilise des composés commerciaux (glucose, pentanedione, hydrogénocarbonate de sodium), donc peut se faire à grande échelle.
- La synthèse se fait dans un solvant vert (ici l'eau), contrairement à certaines étapes de la synthèse précédente qui se faisaient dans le dichlorométhane (solvant organique non vert et hautement toxique).

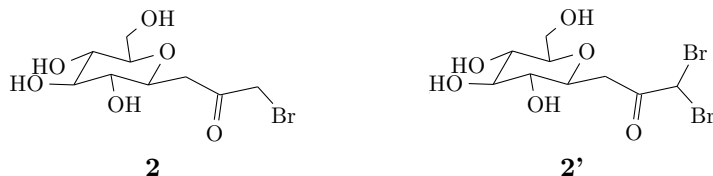
B.II.2 Optimisation de la réaction de bromation 1 $\longrightarrow$ 2

Q.44. Après examen du schéma de rétrosynthèse de F. Pessel, expliquer le rôle de cette étape de bromation.

Solution : Cela permet d'activer l'électrophilie du carbone terminal.

Q.45. Interpréter les données de RMN ^1H . Comment accéder au rapport entre les quantités de matière de **2** et **2'** à partir du spectre de RMN ^1H du brut réactionnel ?

Solution :



Analyse du spectre RMN :

- Pour le composé **2**, le singulet à 4.35 ppm correspond aux deux hydrogènes du carbone terminal bromé.
- Vu que ce signal n'intègre maintenant plus que pour un proton, on peut supposer qu'un deuxième brome est venu se fixer au carbone terminal.

De plus, il est logique que le déplacement chimique augmente autant, car cet hydrogène serait alors proche de 2 bromes, qui sont très électroattracteurs et qui rendent cet hydrogène plus déblindé.

Afin de connaître le rapport des quantités de matière, on peut regarder l'intégration des deux pics : le pourcentage en **2** est alors, en notant I_2 et I'_2 les intégrations des H du carbone terminal pour respectivement les composés **2** et **2'** :

$$\%_2 = \frac{\frac{I_2}{2}}{\frac{I_2}{2} + I'_2}$$

Q.46. Dans le cas (a), en fin de réaction et avant purification, un traitement à l'aide d'une solution aqueuse réductrice d'hydrogénosulfite de sodium (NaHSO_3) est réalisé, ce qui permet une augmentation du rendement. Proposer une explication.

Solution :

Données fausses

Il y a eu une interversion entre le couple du brome et de l'hydrogénosulfite (sinon on ne retrouvait pas que la solution d'hydrogénosulfite est « réductrice ».)

Les potentiels standards sont :

- $E^\circ(\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^-_{(\text{aq})}) = 1.09 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{SO}_{2(\text{aq})}/\text{HSO}_3^-_{(\text{aq})}) = 0.34 \text{ V}$

Ici, l'ajout d'ions HSO_3^- permet de transformer l'excès de dibrome Br_2 en ions bromure Br^- , ce qui stoppe la réaction. Cela permet d'augmenter le rendement en **2** car évite la dibromation (formation de **2'**).

Q.47. Du point de vue de la sécurité et de la chimie verte, quel est l'intérêt du tribromure de pyridinium supporté par rapport au dibrome ?

Solution : Intérêt du tribromure de pyridinium supporté par rapport au dibrome :

- Moins dangereux :
 - En terme de pictogrammes

- Le dibrome est mortel par inhalation (car c'est un liquide avec une haute pression de vapeur saturante), alors que le tribromure de pyridinium est solide, donc n'est dangereux que par contact cutané.
- Plus recyclable : Pas de toxicité pour les organismes aquatiques
- Synthèse moins longue
- Meilleur facteur environnemental

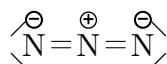
Remarque

On pourrait aussi argumenter sur le fait que la synthèse au tribromure de pyridinium soit un peu moins efficace.

B.II.3 Synthèse de l'azoture d'acyle 2 → 3

Q.48. Donner un schéma de Lewis de l'ion azoture.

Solution : Formule de Lewis de l'azoture :

**Rapport du jury**

Dans l'écriture des schémas de Lewis, la capacité électronique des atomes n'est pas toujours respectée : l'octet est ainsi souvent dépassé dans les schémas de Lewis proposés pour l'ion azoture.

Q.49. Le schéma de rétrosynthèse fait apparaître un mécanisme de type S_N2 pour cette étape. Les conditions favorisant ce mécanisme limite sont-elles réunies dans cette synthèse ?

Solution :

- Carbocation peu stable par la présence d'un groupement mésomère attracteur (cétone) : favorise la S_N2
- On ne connaît pas le solvant ...

B.II.4 Première étape de la synthèse du motif flavonoïde : O-alkylation

Q.50. Le polyéthylène glycol diméthyléther chélate l'ion potassium. Quel avantage cela présente-t-il dans la synthèse du composé **4** ? Compte tenu des conditions expérimentales, justifier de l'utilisation d'un éther de PEG plutôt que d'un PEG.

Solution : Les ions potassium proviennent du carbonate de potassium. S'ils sont chélatés, alors ils ne sont plus à proximité de la base, ce qui augmente la basicité de la base.

On utilise un éther, car le PEG contient des alcools qui peuvent réagir avec le paratoluènesulfonate de propargyle.

Q.51. Quel intérêt présente le groupe paratoluène sulfonate dans cette réaction ?

Solution : C'est un très bon groupe partant (à montrer en écrivant les formes mésomères).

Q.52. Calculer le rendement de l'étape de O-alkylation.

Solution : On a :

- quantité de phénol : $n_p = \frac{10.6}{152} = 6.97 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

— quantité de propargyle : $n_X = \frac{12.0 \times 1.215}{210} = 6.94 \times 10^{-2} \text{ mol}$;

— quantité de **4** : $n_4 = \frac{10.96}{190} = 5.77 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

Le réactif en défaut est le paratoluènesulfonate de propargyle. Le rendement est alors : $r = \frac{5.77}{6.94} = 83\%$

B.II.5 Deuxième étape de la synthèse du motif flavonoïde : réaction d'aldolisation **4** $\longrightarrow$ **5**

Q.53. En milieu basique, la déprotonation du groupe hydroxyle provoque l'inactivation de la réactivité électrophile de la fonction aldéhyde. Justifier ce résultat. Par quelle étape préliminaire peut-on éviter cette réaction parasite ? Une telle étape est-elle souhaitable dans le cadre de l'optimisation de l'économie d'atomes ?

Solution :

Remarque



Il ne fallait pas se faire piéger en regardant la figure du dessous, mais bien aller voir l'aldéhyde de l'étape **4** $\longrightarrow$ **5**.

Par mésomérie, l'alcool rend l'aldéhyde moins électrophile, en réduisant la capacité du carbone de l'aldéhyde de pouvoir accepter des nucléophiles.

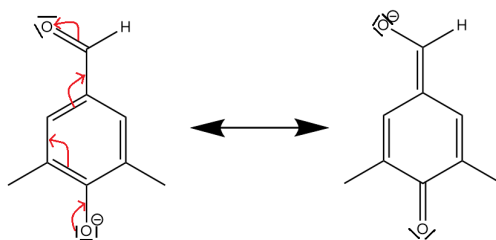


FIGURE 4

Remarque

Autrement dit, la déprotonation de l'alcool augmente l'aspect mésomère donneur du cycle benzylique, ce qui diminue ainsi l'électrophilie de l'aldéhyde.

Q.54. Proposer un mécanisme pour la formation de la flavonone à partir de la chalcone et expliquer le caractère racémique du mélange.

Solution : On a une addition 1,4 intramoléculaire de l'alcool.

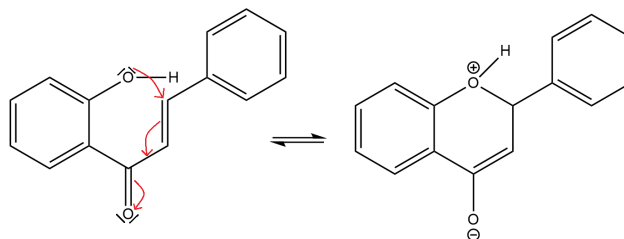


FIGURE 5

Puis une réaction acide-base intramoléculaire s'opère (plutôt avec le solvant car la distance est trop grande).

B.II.6 Synthèse des glycosylflavonoïdes par chimie click

Q.55. Donner les formules des deux produits A et B, formés par cycloaddition [2 + 4] entre l'azoture de phényle et le phénylacétylène. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Solution : Deux régioisomères possibles :

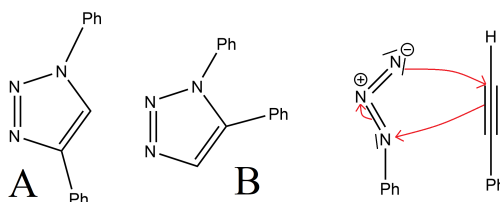


FIGURE 6

Remarque

Cette réaction, similaire à la réaction de Diels-Alder, est appelée une addition 1,3 dipolaire. Cette réaction est la réaction « étandard » de la chimie click, qui a été récompensée en 2022 d'un prix Nobel.

Q.56. Interpréter la régiosélectivité observée pour cette réaction.

Solution : L'écart énergétique le plus faible est entre la BV de l'azoture et la HO de l'alcyne ($9.3 < 10$). Le plus gros coefficient de l'azoture est sur l'azote terminal, et le plus gros coefficient de la HO de l'alcyne est sur le carbone terminal.

Ce sont alors ces deux atomes qui seront reliés, on aura alors majoritairement le composé noté B.

B.II.7 Bilan : schéma de synthèse global

Q.57. Calculer le rendement global de la synthèse sur l'exemple du composé **11a** et commenter les chiffres obtenus pour les indicateurs de la chimie verte. Quelle(s) amélioration(s) proposeriez-vous pour abaisser le facteur E de la synthèse proposée ?

Solution : 11a est le composé où $R = H$.

- Rendement de la branche de gauche : $r_g = 1 \times 0.54 \times 1 = 0.54$
- Rendement de la branche de droite : $r_d = r \times 0.84 \times 0.65 = 0.45$ (avec r le rendement calculé à la question **Q.52**, $r = 0.83$)
- Le rendement total est alors :

$$r_t = r_g \times r_d \times 0.91 = 22\%$$

Les facteurs E sont très hauts et les facteurs RME sont bas, ce qui témoigne du fait que la réaction a été faite en laboratoire à de petites doses, il est dommage de gaspiller autant de réactifs.

Pour améliorer le facteur E, il faudrait augmenter le rendement de l'étape 5 $\rightarrow$ 6, car le moindre gaspillage fait monter drastiquement la masse des déchets, vu que c'est une molécule très grosse, donc lourde.

On pourrait dire de même pour l'étape 1 $\rightarrow$ 2.