

Électrochimie & Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-20

Question de cours :

Cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Courbes Intensité-potentiel. Vous vous appuyez sur des exemples concrets.

Exercice 1.A : L'iodure d'argent (d'après Mines-Ponts PC 2018)

L'iodure d'argent fut autrefois utilisé en photographie et de nos jours il sert à l'occasion de déclencheur de pluie par projection dans les nuages. Mais ce sont surtout les excellentes propriétés de conduction ionique d'une de ses phases, malheureusement instable à température et pression ambiantes, qui ont attiré l'attention de la communauté scientifique depuis des décennies.

Après quelques généralités sur la précipitation de l'iodure d'argent, le problème s'attarde sur cette phase superionique et les stratégies pour la stabiliser à température ambiante.

1 En expliquant la démarche, donner la configuration électronique de l'ion Ag^+ sachant qu'il n'a pas de couches électroniques remplies partiellement.

Les diagrammes potentiel-pH (simplifiés) de l'argent et de l'iode sont fournis ci-après. La concentration totale en espèces solubles vaut $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

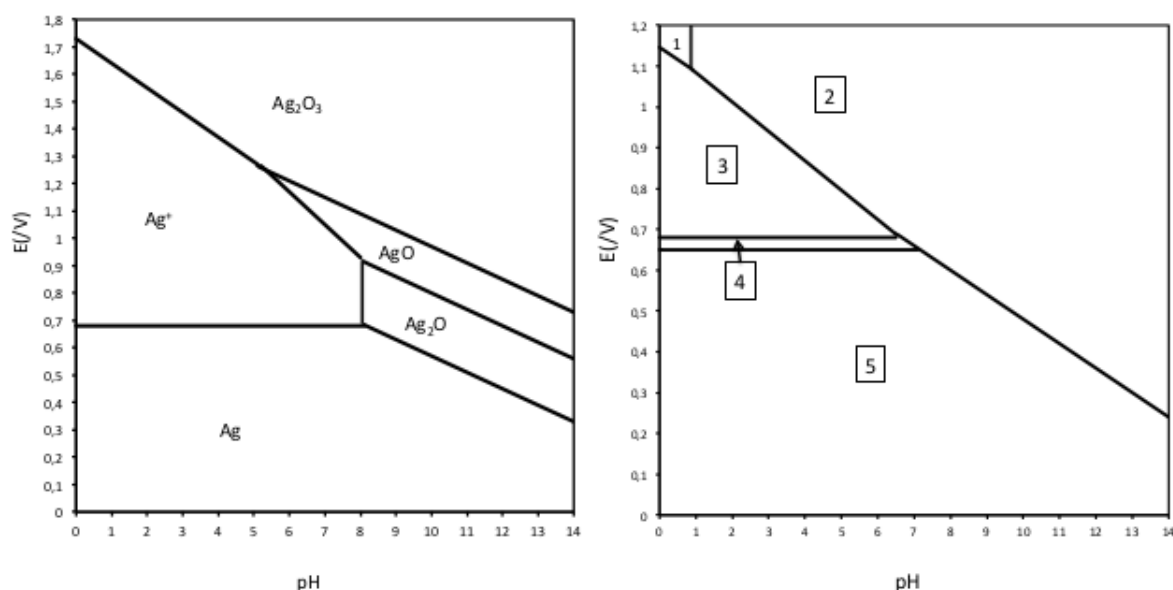


FIGURE 1 – Diagrammes potentiel-pH de l'argent (à gauche) et de l'iode (à droite)

- 2 Dans le diagramme potentiel-pH de l'argent, déterminer par le calcul les coordonnées du point A à l'intersection des domaines de Ag^+ , $\text{Ag}_2\text{O}_3(\text{s})$ et $\text{AgO}(\text{s})$.
 - 3 Dans le diagramme potentiel-pH de l'iode, affecter aux différents domaines numérotés les espèces : I_2 , I^- , I_3^- , IO_3^- , HIO_3 . Justifier.
 - 4 Proposer une formule de Lewis pour l'ion IO_3^- et pour l'ion I_3^- .
- On ajoute une solution de nitrate d'argent en excès dans une solution de diiode $\text{I}_2(\text{aq})$.
- 5 Qu'observe-t-on lors de l'ajout de nitrate d'argent ? Indiquer les réactions impliquées et évaluer la constante de la réaction bilan à $\text{pH} = 3$.

Nous allons à présent considérer la précipitation de AgI à des fins de dosage d'une solution d'iodure I^- dont la concentration est proche de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. On négligera tout effet de dilution lors de l'ajout de la solution d'argent (supposée beaucoup plus concentrée que la solution d'iodure) et on notera a la concentration en iodure et x la concentration virtuelle en Ag^+ ajouté, autrement dit la concentration qui serait observée s'il n'y avait pas de précipitation, correspondant donc à la quantité d'argent ajoutée divisée par le volume dosé.

- 6 Justifier qu'il n'y a pas de réactions d'oxydo-réduction en compétition avec la précipitation. Montrer qu'on peut estimer que la précipitation de AgI commence dès la première goutte de la solution de nitrate d'argent versée (volume d'une goutte : environ 0.05 mL). Quelle est la valeur de x (notée x_1) en fin de précipitation ?
- 7 Exprimer la concentration réelle c en ions Ag^+ en fonction de x dans les domaines $x < x_1$ et $x > x_1$.
- 8 Proposer un montage permettant de mesurer la concentration en ions Ag^+ en solution à l'aide d'une électrode qu'on précisera.
- 9 Représenter schématiquement l'évolution du signal mesuré par l'électrode précédente en fonction de x , on expliquera comment le signal obtenu permet de doser les ions I^- .
- 10 Dans le cas $a = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, calculer le potentiel de l'électrode pour $x = x_1$, $x = 0.99 \cdot x_1$ et $x = 1.01 \cdot x_1$. Conclure quant à la sensibilité du dosage.
- 11 Est-il possible par cette méthode de doser séparément les ions iodure et bromure ? Justifier.

L'iodure d'argent AgI se présente à température ambiante sous deux formes : une phase cubique de type zinc-blende (phase γ) et une phase hexagonale de type würtzite (phase β) dont nous ferons abstraction pour simplifier le problème. Au-dessus de 147°C , les ions I^- forment une structure cubique centrée tandis que les ions Ag^+ sont relativement délocalisés. Cette dernière phase nommée α est particulièrement intéressante car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) liée à la mobilité des ions Ag^+ dans le réseau.

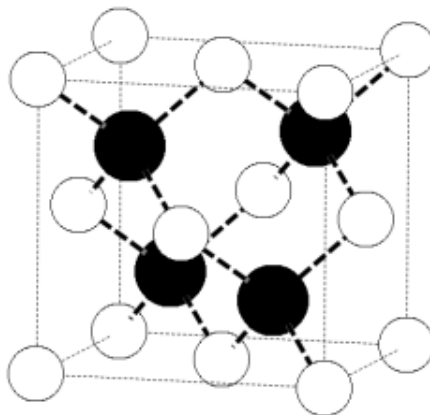


FIGURE 2 – Structure de $\gamma\text{-AgI}$: les ions Ag^+ (en blanc) forment un réseau cubique à faces centrées, les ions I^- (en noir) occupent un site tétraédrique sur deux.

- 12 Calculer la distance Ag-I dans la phase γ . Conclure quant au caractère ionique ou covalent de la liaison Ag-I dans cette structure.

13 Vérifier la validité du modèle ionique pour la phase α .

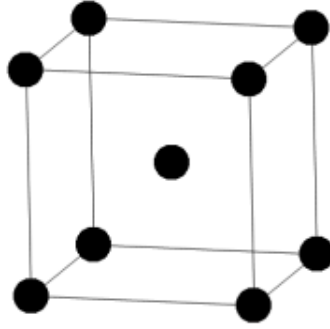


FIGURE 3 – Structure de α -AgI où seuls les ions I^- sont représentés, les ions Ag^+ étant délocalisés.

- 14 Reproduire et compléter la structure de la phase α (figure 6) de sorte à faire apparaître un site tétraédrique interstitiel. Evaluer la distance moyenne Ag–I dans la phase α en supposant que les ions Ag^+ occupent le plus souvent des sites tétraédriques interstitiels. Ce résultat permet-il de comprendre la forte mobilité des ions Ag^+ dans le réseau? Justifier.

De nombreuses recherches ont cherché à stabiliser la phase α de AgI à la température ambiante. Nous allons voir différentes stratégies. Une première possibilité consiste à augmenter la pression.

- 15 Calculer les volumes molaires V_m, γ et V_m, α des phases γ et α .
 16 En écrivant l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre et en considérant un déplacement élémentaire sur la courbe d'équilibre entre les deux phases considérées, montrer que la condition d'équilibre (à une pression P et une température T) entre les deux phases peut s'écrire, avec S_m entropie molaire des phases correspondantes :

$$V_{m,\gamma} \cdot dP - S_{m,\gamma} \cdot dT = V_{m,\alpha} \cdot dP - S_{m,\alpha} \cdot dT \quad (1)$$

- 17 A l'équilibre, quelle est la relation entre la différence des entropies molaires de chaque phase et l'enthalpie de la transformation de la phase γ en phase α ?

À pression atmosphérique et à $\theta = 147^\circ C$, la transformation de phase γ en phase α absorbe une quantité de chaleur Q de 6.7 kJ mol^{-1} .

- 18 À l'aide des relations des questions précédentes, évaluer la pression à partir de laquelle la phase α est stable à température ambiante. On expliquera la démarche et les approximations éventuelles.

Une deuxième possibilité est de synthétiser à chaud des petits cristaux de phase α dans des matrices de type verre puis de refroidir.

- 19 Expliquer succinctement pourquoi la recristallisation de la phase α en phase plus stable est inhibée par cette méthode.

Une troisième possibilité est de limiter les dimensions des cristaux à l'échelle nanométrique. On admet que le coût énergétique pour créer une surface A (en m^2) peut s'écrire $E_{surf} = \sigma \cdot A$, avec σ tension de surface (en J m^{-2}) qu'on supposera constante pour une phase donnée. On assimilera les cristaux à des sphères ayant une tension de surface uniforme.

- 20 Donner l'expression du coût énergétique E_{surf} lors de la formation d'une particule sphérique de rayon r .

- 21 En admettant que ce terme d'énergie surfacique constitue un terme supplémentaire dans l'expression des enthalpies libres de formation, montrer que l'enthalpie libre standard de formation d'iodure d'argent d'une phase ϕ donnée sous la forme d'une population de cristaux sphériques de rayon r peut s'écrire (à une température T) :

$$\Delta_{f,\phi}^\circ G_r(T) = \Delta_{f,\phi}^\circ G_\infty(T) + \frac{3\sigma_\phi V_{m,\phi}}{r_\phi} \quad (2)$$

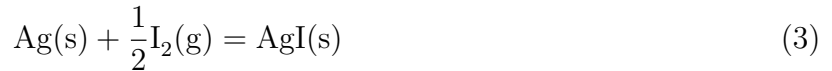
avec V_m volume molaire de la phase considérée, le symbole ∞ faisant référence au cristal supposé infini et donc aux grandeurs thermodynamiques des tables habituelles.

On considère le changement de phase d'une population de nanocristaux identiques, chaque nanocristal conservant sa quantité de matière.

- 22 Exprimer à une température T la différence d'enthalpie libre entre un système constitué de nanocristaux de phase α et un système de nanocristaux de phase γ en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_{f,\phi}^\circ G_\infty(T)$ pour le cristal infini et des tensions de surface, volumes molaires et rayons respectifs (qu'on notera avec l'indice de la phase correspondante). En écrivant que les volumes molaires des phases α et γ sont reliés par l'expression : $V_{m,\gamma} = V_{m,\alpha} \cdot (1 + \epsilon)$, donner alors la condition reliant ϵ et les tensions de surface pour que le changement de phase soit déplacé vers les basses températures avec des nanocristaux.

Enfin, une possibilité de compromis est offerte par certaines solutions solides qui permettent, au prix d'une baisse de conductivité ionique par rapport à α -AgI pur, de conserver la structure de type α à température ambiante.

Par exemple Ag_3SI ayant une très bonne conductivité ionique et une très faible conductivité électronique peut être utilisé comme électrolyte solide. Nous considérons ici la pile $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{I}_2$. L'équation bilan s'écrit :



Le schéma ci-après montre le premier prototype de cette pile d'après T. Takahashi et O. Yamamoto, Electrochimica Acta, 1966, Vol.11, pp 779-789. On rappelle que l'iode solide se sublime, il est dans le dispositif en équilibre avec sa vapeur.

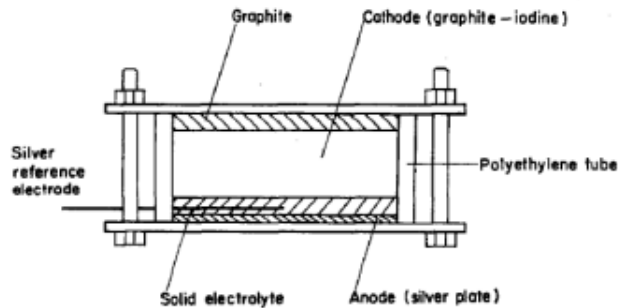


FIGURE 4 – Prototype de la pile $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{SI}/\text{I}_2$.

- 23 Proposer un schéma de cette pile en fonctionnement, on indiquera les demi-équations aux électrodes et les mouvements de charges.
- 24 Calculer la tension à vide de la pile à 25 °C.
- 25 Comment peut-on expérimentalement vérifier de façon simple que la conductivité électronique de Ag_3SI est très faible par rapport à sa conductivité ionique ?

Les auteurs tracent la figure suivante :

- 26 Quel est le phénomène mesuré ? Proposer une interprétation pour la différence de comportement entre la cathode et l'anode.

Lors de la décharge de la pile, les auteurs s'attendent à une chute rapide de la tension due à l'apparition et à l'augmentation linéaire avec le temps (à densité de courant fixée) d'une résistance à la cathode.

- 27 Proposez une explication à cette prévision des auteurs.

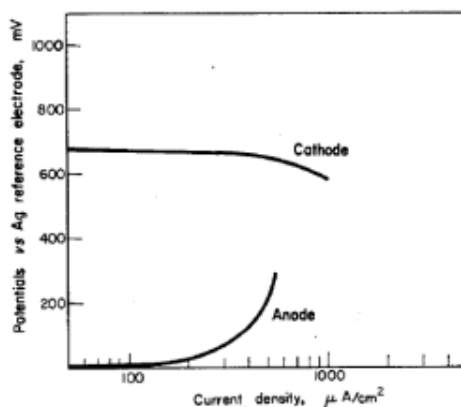


FIGURE 5 –

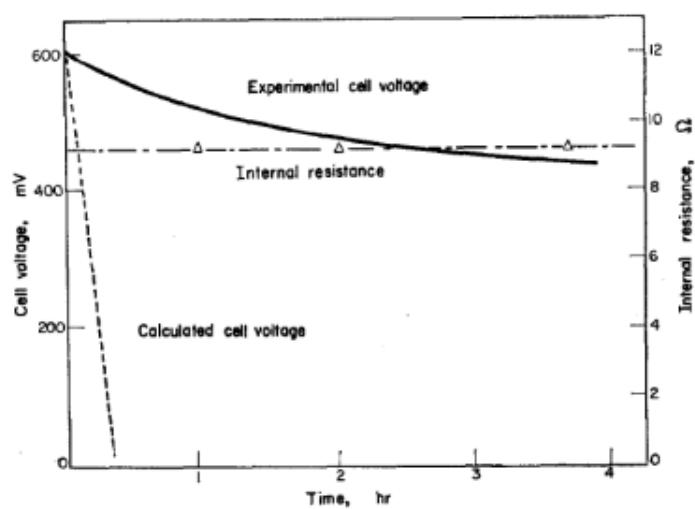


FIGURE 6 – Courbe de décharge du courant stationnaire (1 mA cm^{-2}) et le changement de résistance interne dans une cellule Ag–Hg/Ag₂SI/I₂–acetylene à 25 °C.

La mesure montre que la chute de la tension est nettement moins rapide que prévu (NB : l'amalgame Ag–Hg sert juste à améliorer le comportement de l'anode par rapport au phénomène de la question Q.25).

On indique également que le diagramme de phase Ag₃SI–AgI montre l'existence d'une solution solide jusqu'à 8 % de AgI par rapport à Ag₃SI

- 28 Proposez une explication au fait que la chute de tension expérimentale soit beaucoup plus faible que celle prévue dans la question précédente.
- 29 Quels sont les avantages et les inconvénients de chacune des 4 stratégies précédentes (application de pression, dispersion de particules dans une matrice de type verre, utilisation de nanoparticules et solutions solides) pour les applications visant à exploiter la conductivité ionique de l'iodure d'argent ?

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$
 Constante de Faraday : 96500 C.mol^{-1}

Numéros atomiques : $Z(\text{Ag}) = 47$, $Z(\text{I}) = 53$
 Masses molaires en g.mol^{-1} : Ag: 108; I: 127

Masses volumiques: $\gamma\text{-AgI}$: 5710 kg.m^{-3}
 paramètre de maille de $\alpha\text{-AgI}$: $a = 504 \text{ pm}$
 rayons ionique et covalent:
 $r(\text{Ag}^+) = 100 \text{ pm}$; $r(\text{Ag}) = 145 \text{ pm}$
 $r(\text{I}^-) = 216 \text{ pm}$; $r(\text{I}) = 139 \text{ pm}$

Produit ionique de l'eau à 298 K: $K_e = 10^{-14}$
 Produits de solubilité:
 $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16,1$; $\text{p}K_s(\text{AgBr}) = 12,3$; $\text{p}K_s(\text{AgIO}_3) = 7,5$

Données thermodynamiques dans l'état standard à 298K:

composé	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\gamma\text{-AgI(s)}$	-61,8	-66,2	115
$\text{I}_{2(\text{s})}$	0	0	116
$\text{I}_{2(\text{g})}$	62	19	261
Ag(s)	0	0	42

Potentiels standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène, à 25°C et pH = 0, en Volt:
 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}_3/\text{AgO}) = 1,57 \text{ V}$; $E^\circ(\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}) = 1,40 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) = 1,17 \text{ V}$; $E^\circ(\text{AgO}/\text{Ag}^+) = 1,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$

FIGURE 7 – Données spectroscopie

Électrochimie & Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-20

Question de cours :

Vous présenterez les propriétés suivantes des complexes :

- Définitions, nomenclature, géométrie
- Ligands : denticité, hapticité
- Décompte des électrons dans un complexe
- Théorie des orbitales moléculaire

Vous pourrez vous appuyer sur les données suivantes :

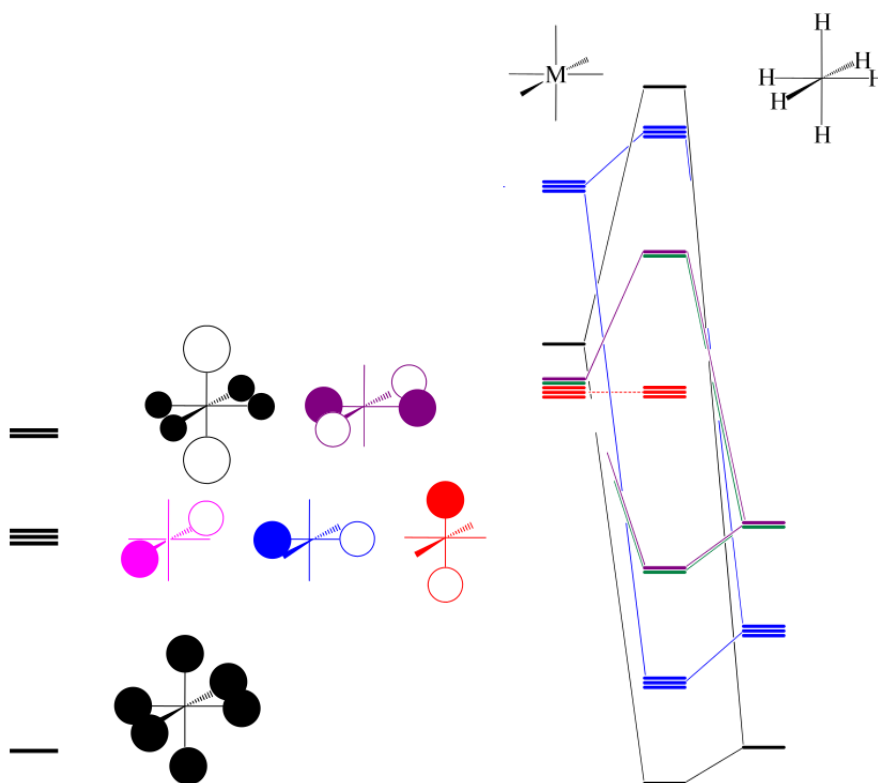


FIGURE 8 – Gauche : OM du fragment L6, droite : diagramme d'orbitale final

Exercice 1.B : Chimie Verte (inspiré de Centrale PC 2016)

Les engagements pris lors de la COP 21 par tous les pays de réduire leurs émissions de gaz à effet de serre invitent tous les secteurs de la recherche, du développement et de la production à débiter ou poursuivre des réflexions pour limiter la consommation d'énergie, économiser les ressources naturelles, mieux contrôler la pollution et favoriser le recyclage. Le secteur de la

chimie a initié depuis plusieurs décennies de nombreuses études et évolutions pour diminuer l'empreinte environnementale des procédés ; cela a conduit en particulier au concept de « chimie verte », ensemble de principes et techniques visant à réduire ou éliminer la formation de substances dangereuses ou toxiques dans la conception, la production et l'utilisation des produits chimiques. Par ailleurs, la substitution de produits issus de la pétrochimie est encouragée au profit d'espèces renouvelables provenant de la biomasse.

Ce sujet porte sur l'étude de dispositifs et de synthèses en lien avec cette problématique. Il est composé de deux parties distinctes ; la première s'intéresse au fonctionnement de biopiles enzymatiques générant de l'électricité à partir de glucose et la seconde propose une étude des propriétés anti-oxydantes des flavonoïdes, puis une analyse de recherches effectuées pour proposer une voie de synthèse éco-compatible de flavonoïdes hydrosolubles.

1 Autour des biopiles enzymatiques.

Les piles à combustibles figurent parmi les technologies vertes prometteuses pour la production ponctuelle d'énergie « renouvelable ». Les biopiles enzymatiques mettent en jeu des enzymes pour catalyser la réaction de fonctionnement de la pile ; elles ont comme enjeux une réduction de la taille et des coûts et un fonctionnement dans des conditions douces, potentiellement physiologiques. Cette technologie ne rivalise pas encore, en termes de puissance et de durée de vie, avec les piles à combustibles classiques utilisant le dihydrogène ou le méthanol comme carburant. Cependant elle peut être envisagée pour des applications nécessitant des piles miniatures et peu de puissance (biocapteurs, implants médicaux, ...). Les biopiles enzymatiques étudiées utilisent du glucose comme carburant. Le glucose est une source d'énergie peu onéreuse et idéalement renouvelable car il est produit par photosynthèse dans les plantes qui convertissent l'énergie solaire en énergie chimique. Durant ce processus, en présence de lumière, le dioxyde de carbone et l'eau sont transformés en glucose et dioxygène au cours d'une succession complexe de réactions chimiques.

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

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui comportent un site actif sur lequel se fixe le substrat (réactif) et s'opère la transformation en produit. La structure du site actif est spécifique de la réaction qu'il catalyse et elle retrouve sa forme initiale après libération du (ou des) produits formés. L'enzyme glucose oxydase catalyse l'oxydation par le dioxygène du D-glucose en acide D-gluconique, appelés par la suite glucose et acide gluconique.

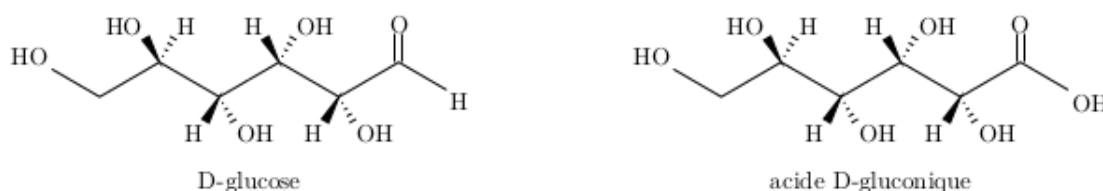


FIGURE 9 – Structures spatiales des formes linéaires du D-glucose et de l'acide D-gluconique.

1.1.1 Rôle d'un catalyseur.

Le profil réactionnel d'une réaction est reproduit figure A du document réponse.

- Quelle(s) information(s) fournit ce profil réactionnel sur la réaction ?
- Tracer, sur cette figure, l'allure d'un profil réactionnel de cette même réaction catalysée.

- c 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 ?

1.1.2 Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michéalis-Menten.

À 20 °C et en solution à pH tamponné égal à 7, on détermine expérimentalement, pour différentes concentrations initiales en glucose, la vitesse initiale v_0 de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase ; la glucose oxydase est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose. La courbe tracée figure 2 représente l'évolution de la vitesse initiale de cette réaction. La concentration en dioxygène dissous reste constante.

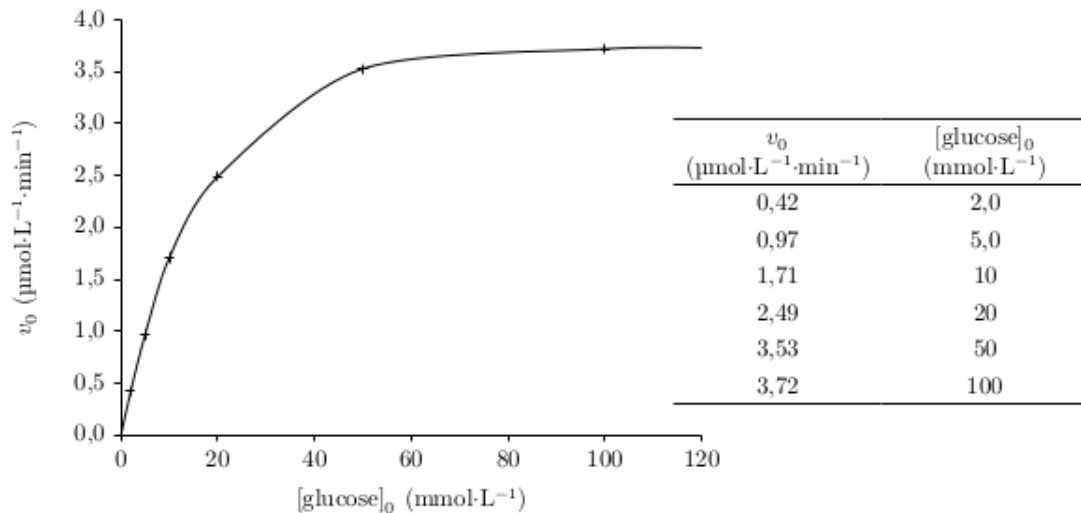
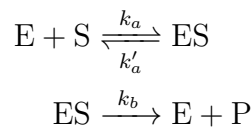


FIGURE 10 – Évolution de la vitesse initiale d'oxydation du glucose.

Le modèle choisi pour rendre compte de la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène, catalysée par la glucose oxydase, est celui de Michéalis-Menten qui est un des modèles de mécanisme réactionnel les plus couramment utilisés pour les réactions catalysées par une enzyme. Ce mécanisme s'écrit :



où E désigne l'enzyme (glucose oxydase), S le substrat (glucose), ES le complexe enzyme-substrat formé et P le produit (acide gluconique) et où k_a , k'_a et k_b sont les constantes cinétiques des différentes étapes.

Le volume réactionnel est supposé constant au cours de la transformation du glucose en acide gluconique. On note $[X]$ la concentration de l'espèce X dans le milieu réactionnel à un instant t donné et $[X]_0$ cette concentration à l'instant initial. Le schéma de la figure 3 représente l'évolution temporelle des concentrations du substrat (S), du produit (P), de l'enzyme (E) et du complexe enzyme-substrat formé (ES) au cours de la réaction pour des valeurs relatives de constantes de vitesse k_a , k'_a et k_b .

Le modèle de Michéalis-Menten présente trois caractéristiques principales au niveau cinétique :

- pour une concentration initiale donnée de substrat, notée $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme, $[E]_0$;
- pour une concentration totale de l'enzyme $[E]_0$ et une faible concentration initiale de substrat $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à $[S]_0$;

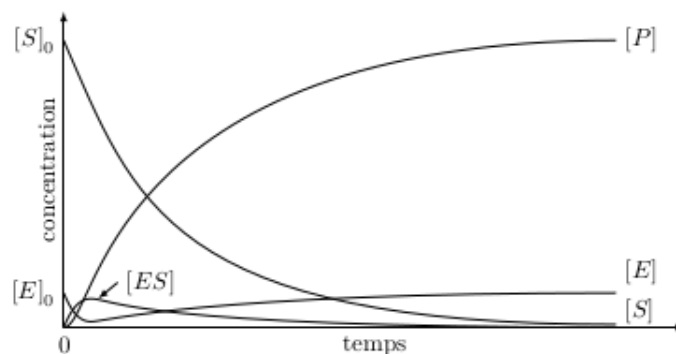


FIGURE 11 – Évolution de la concentration des espèces mises en œuvre dans le modèle de Michaelis-Menten.

- pour une concentration totale de l'enzyme $[E]_0$ et une forte concentration initiale de substrat $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de $[S]_0$ et atteint une valeur maximale v_{max} .

À propos des résultats expérimentaux

- a Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase.
- b Comment obtenir expérimentalement la valeur de la vitesse initiale ? La réponse pourra s'appuyer sur un schéma.
- c Analyser l'allure de la courbe. Comment interpréter l'asymptote horizontale pour des valeurs élevées de la concentration initiale en glucose ?

À propos du modèle

- d Préciser pour quelle(s) espèce(s) chimique(s) l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable et sur quel intervalle de temps. Justifier.
- e Écrire la loi de conservation de l'enzyme à l'instant t , $[E]_0$ représentant la concentration initiale en enzyme.
- f 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 ?
- g Montrer que l'expression de la vitesse v dans le cadre de ce modèle peut s'écrire :

$$v = v_{max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (4)$$

Préciser l'expression de v_{max} et de K_M .

Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle.

- h Quelle(s) caractéristique(s) cinétique(s) du modèle de Michaelis-Menten rend(ent) compte des résultats expérimentaux obtenus ?
- i Proposer une estimation de la valeur expérimentale de v_{max} pour la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase.
- j À partir des résultats expérimentaux (figure 2), on réalise le tracé de Lineweaver-Burk, courbe représentative de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[glucose]}$ (figure 12). La courbe est ajustée par une fonction de référence affine, le carré du coefficient de corrélation linéaire associé r^2 est 0.9988. 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.

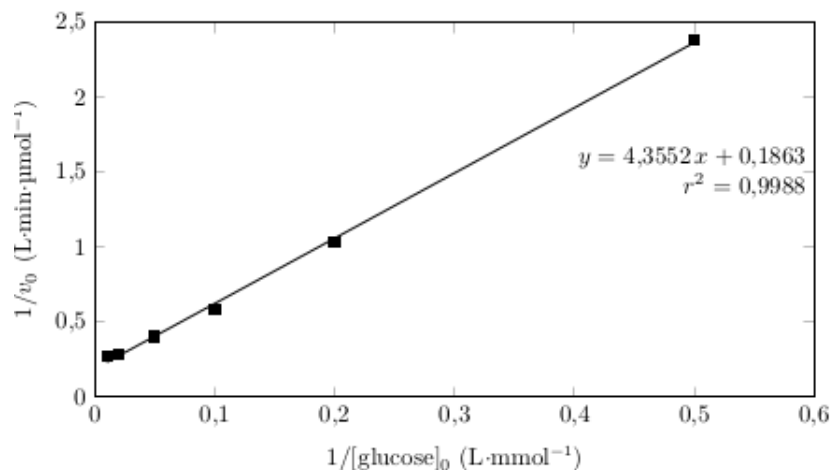


FIGURE 12 – Tracé de Lineweaver-Burk pour la réaction d'oxydation du glucose.

1.2 Biopile glucose/dioxygène : un dispositif pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique

La première biopile enzymatique étudiée est la biopile glucose/dioxygène schématisée figure 13.

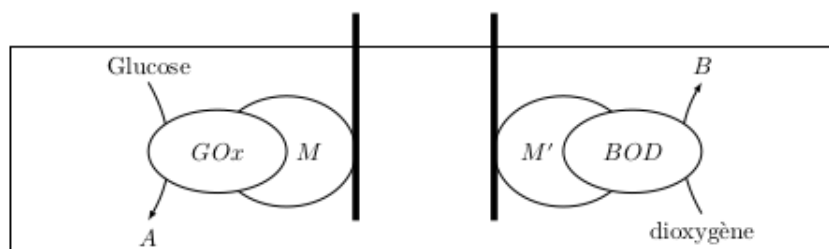


FIGURE 13 – Schéma de la biopile à glucose/dioxygène.

À une électrode se trouve, l'enzyme glucose oxydase (GOx) qui catalyse l'oxydation du glucose. À l'autre électrode la bilirubine oxydase (BOD) catalyse la réduction du dioxygène. Ces enzymes ne sont pas en solution, mais « immobilisées » aux électrodes grâce à des espèces appelées médiateurs, notés M et M', auxquelles elles sont liées. Ceci permet de les stabiliser et de pouvoir les séparer des produits de la réaction pour les réutiliser.

1.2.1 Fonctionnement général de la biopile et tension à vide

- Le schéma de la biopile étudiée est reproduit sur la figure B du document réponse. Compléter cette figure 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.
- En déduire le sens du passage du courant électrique dans la résistance et la polarisation de la biopile.
- Écrire les équations des réactions intervenant aux électrodes lorsque la biopile fonctionne.
- 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 $-2,510 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$, 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).

1.2.2 Applications

Une biopile glucose/dioxygène a été réalisée en implantant des électrodes dans un grain de raisin. Ces électrodes sont constituées de fibres de carbone de 7 μm de diamètre et 2 cm de long sur lesquelles sont immobilisées des enzymes, GOx sur l'une et BOD sur l'autre. Sur la photographie (figure 14), les électrodes sont représentées par deux traits, car trop fines pour être visibles à l'œil nu. La pile ainsi constituée présente initialement une tension à vide de 0.8



FIGURE 14 – Biopile glucose/dioxygène dans un grain de raisin.

V et délivre une densité de puissance maximale de $240 \mu\text{W cm}^{-2}$. Cette puissance a diminué de 22 % après 24 h de fonctionnement en continu.

a Interpréter ces observations expérimentales.

En implantant ces deux électrodes dans un cactus du genre *Echinocereus* placé à proximité d'une lampe, des chercheurs ont pu montrer que les courants dans les deux électrodes augmentaient ou diminuaient selon que la lampe était allumée ou éteinte (figure 7).

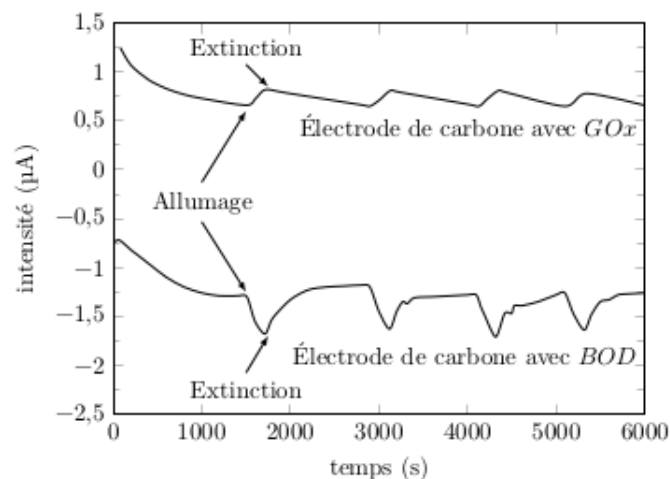


FIGURE 15 – Dispositif expérimental et évolution des courants dans chacune des électrodes de carbone mesurés avec une contre électrode de platine.

Lors du fonctionnement de cette biopile glucose/dioxygène, la puissance maximale a été mesurée sous illumination à une valeur de $9 \mu\text{W cm}^{-2}$, supérieure de 70 % à celle obtenue dans l'obscurité.

b Proposer une interprétation à ces observations expérimentales.

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

1.3 Biopile glucose/urée à gradient de pH : un dispositif à vocation médicale

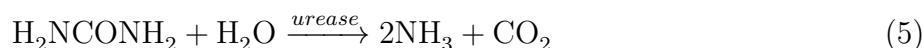
Le principe de fonctionnement de la biopile glucose/urée repose sur l'apparition d'un gradient de pH entre les deux compartiments de la pile, gradient qui va engendrer une différence de

potentiel entre les deux électrodes de la biopile du fait de la présence d'un couple oxydant/réducteur dont le potentiel dépend de la valeur du pH. Dans l'étude qui suit, ce couple est la quinhydrone, mélange équimolaire solide de 1,4-benzoquinone (notée Q) et d'hydroquinone (notée QH₂), (figure 17).



FIGURE 16 – Formules topologiques des composés Q et QH₂.

Deux réactions permettent de générer le gradient de pH ; l'oxydation du glucose en acide gluconique catalysée par la glucose oxydase (GOx) dans l'un des deux compartiments et la dégradation de l'urée (H₂NCONH₂) en dioxyde de carbone et en ammoniac catalysée par l'uréase dans l'autre. L'équation de la réaction de dégradation de l'urée s'écrit :



Le schéma de la biopile glucose/urée à gradient de pH est donné sur la figure 9.

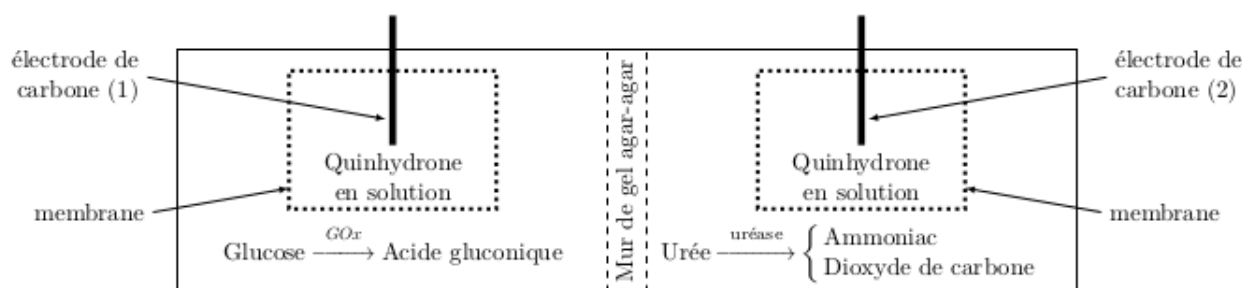


FIGURE 17 – Schéma d'une biopile glucose/urée à gradient de pH (le mur de gel agar-agar sert de jonction électrolytique entre les deux compartiments de la biopile).

1.3.1 Gradient de pH et évolution des potentiels d'électrode

- Prédire les évolutions temporelles du pH dans chacun des compartiments lorsque la pile ne débite pas. Justifier.
- Écrire la demi-équation électronique du couple Q/QH₂ et l'expression du potentiel associé à ce couple.
- En déduire le pôle positif et le pôle négatif de la biopile et écrire les réactions aux électrodes lorsque la pile débite.

Une pile modèle est constituée d'une électrode de carbone plongeant dans une solution de quinhydrone de pH variant de 0 à 14 (électrode de travail) et d'une électrode de carbone plongeant dans une solution de quinhydrone de pH constant égal à 7 (électrode de référence). La figure 10 représente l'évolution théorique, à 25 °C, de la tension à vide entre les deux électrodes de cette pile modèle, en fonction du pH de la solution de quinhydrone dans laquelle trempe l'électrode de travail.

- Interpréter le plus précisément possible l'allure de cette courbe et commenter, en les justifiant, les places relatives des différentes espèces.
- 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.
- On cherche à déterminer le potentiel standard d'oxydoréduction du couple de Q/QH₂. Une lecture graphique du diagramme de la figure 10 permet-elle d'y avoir accès ?

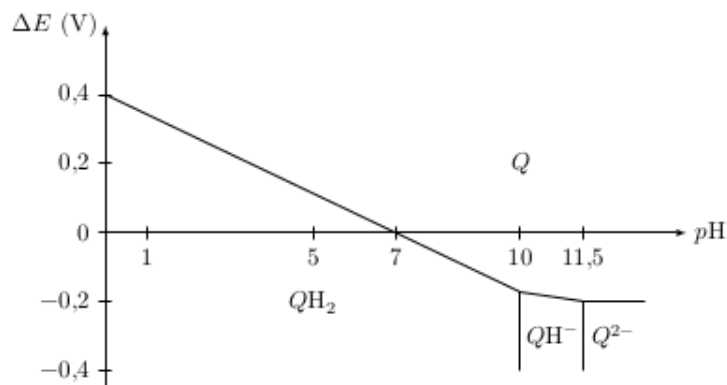


FIGURE 18 – Tension à vide aux bornes de la pile modèle.

- g 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.

1.3.2 Fonctionnement de la biopile glucose/urée et tension à vide

L'étude du fonctionnement de la biopile glucose/urée à gradient de pH commence par l'étude de son temps de charge. Pour cela, on mesure l'évolution et la stabilisation du potentiel de chacune des électrodes carbone/quinhydron (mélange équimolaire de Q et QH_2 à $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de la biopile :

- électrode (1) trempant dans une solution aqueuse de glucose à $5.010^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en présence de 22.8 mg de GOx ;
- électrode (2) trempant dans une solution aqueuse d'urée à $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en présence de 57.3 mg d'uréase.

Afin de valider les systèmes rédox mis en jeu dans ces deux électrodes, une fois les valeurs extrémales de potentiel et de pH atteintes, on étudie le potentiel de l'électrode carbone/quinhydron en l'absence d'enzyme, en la trempant dans des solutions dont le pH est fixé à ces valeurs extrémales, par ajout d'acide ou de base :

- électrode (3) trempant dans une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} = 3.15$;
- électrode (4) trempant dans une solution de soude à $\text{pH} = 7.60$.

La figure 19 présente l'évolution temporelle des potentiels de ces 4 électrodes par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

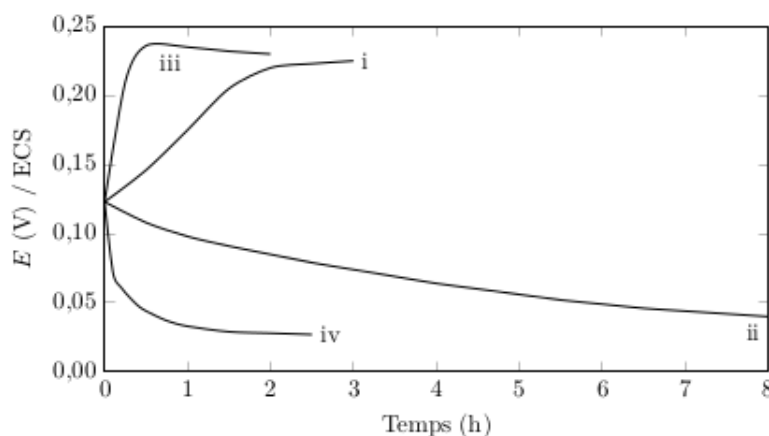


FIGURE 19 – Évolution temporelle du potentiel d'électrode à courant nul dans quatre solutions.

- a Attribuer chacune des courbes *i*, *ii*, *iii* et *iv* à une des électrodes (1), (2), (3) et (4) et expliciter leur allure.
- b Estimer le temps de charge de la biopile glucose/urée, ainsi que la tension à vide atteinte lorsque la biopile est chargée.

Dans un deuxième temps, on trace, pour chacune des deux électrodes (1) et (2), les courbes courant-potentiel ; les électrodes ayant atteint leur potentiel extremum à courant nul, on mesure l'évolution du courant traversant l'électrode en imposant des surtensions à l'électrode par rapport à une électrode au calomel saturée. On obtient les deux courbes représentées sur la figure 20.

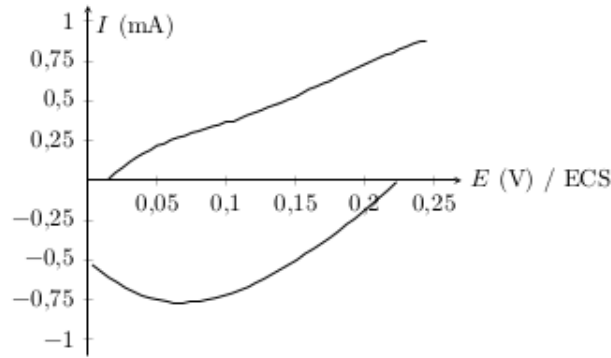


FIGURE 20 – Courbes courant-potentiel des électrodes (1) et (2) par rapport à l'ECS.

- c 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 .
- d Peut-on retrouver la valeur de la tension à vide de la biopile modèle étudiée à partir de la figure 12 ? Justifier.
- e 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.

On réalise une biopile glucose/urée telle que celle représentée figure 9 avec les électrodes (1) et (2) et un mur d'agar-agar de 5 mm. Après un temps de charge de 12 heures, les valeurs de pH atteintes dans chaque compartiment sont de 3.9 et 6.6 et la tension à vide vaut 0.133 V. Par ailleurs, la puissance maximale est de $4.9 \mu\text{W}$ à 0.073 V.

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

Électrochimie & Chimie Organique

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-02-20

Question de cours :

Fonctionnement d'une cellule électrochimique en générateur ou récepteur. Thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Lien entre affinité chimique et f.e.m.. Formule de Nernst. Calcul de K° redox.

Vous pourrez vous appuyer sur les couples suivants en milieu aqueux pris à 298 K pour présenter vos propos.

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(s)) = -0.76\text{V}/ESH$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(s)) = +0.34\text{V}/ESH$$

Exercice 1.C : Synthèse de l'oséltamivir (inspiré de CCP PC 2016)

L'oséltamivir est un médicament antiviral utilisé pour le traitement et la prévention des gripes A et B. Il est distribué sous la marque Tamiflu [®] sous la forme d'un phosphate, le phosphate d'oséltamivir. Jusqu'en 2005, celui-ci était produit industriellement à partir de l'acide shikimique extrait de la badiane chinoise (*Illicium verum*), aussi appelée anis étoilé, cultivée dans le sud de la Chine entre Shanghai et la frontière vietnamienne. Depuis, d'autres plantes comme le liquidambar ou le ginkgo se sont révélées être des sources potentielles d'acide shikimique. Le sujet proposé s'intéresse à la synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir obtenu en 13 étapes à partir de l'acide shikimique (figure 21) :

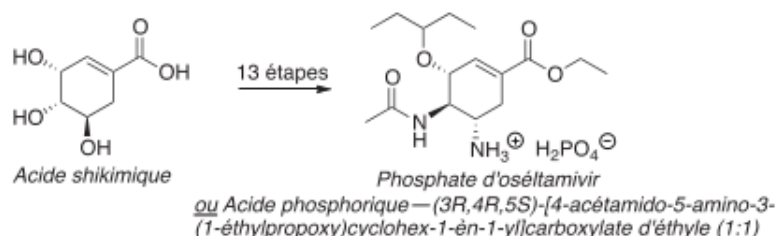


FIGURE 21 – Schéma global de synthèse.

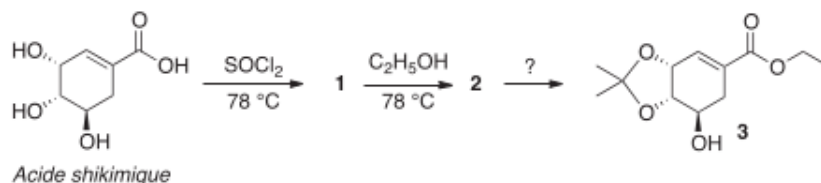
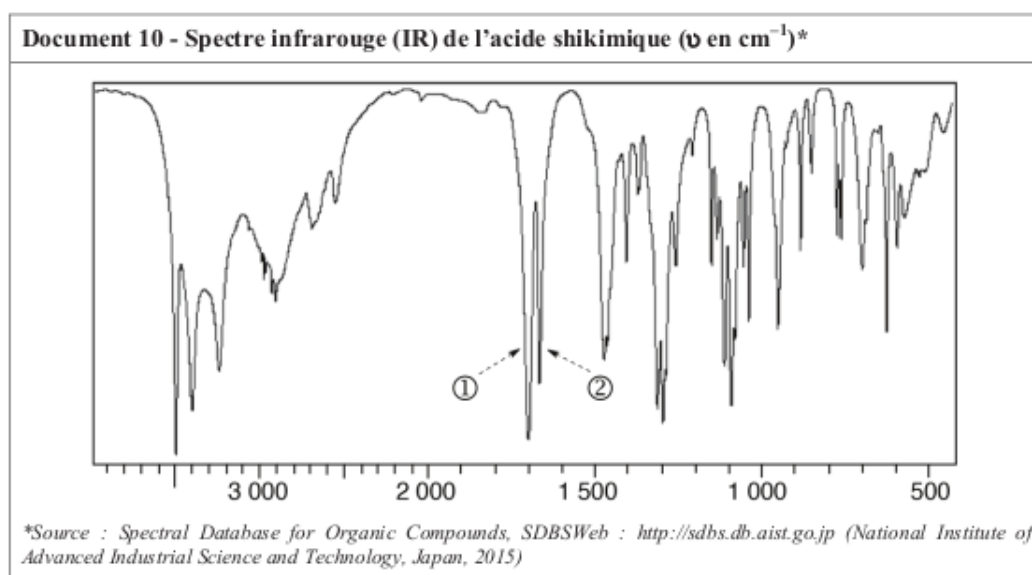


FIGURE 22 – Séquence de synthèse 1.

1 Synthèse industrielle du phosphate d'oséltamivir

La synthèse industrielle de l'oséltamivir débute par la préparation du composé bicyclique **3** obtenu en 3 étapes à partir de l'acide shikimique (figure 22) :

- 1 L'acide shikimique est un composé chiral. Justifier cette affirmation et représenter son énantiomère.
- 2 Identifier et nommer les groupes caractéristiques présents dans l'acide shikimique.
- 3 Le spectre infrarouge (IR) de l'acide shikimique est représenté dans le **document 10**. Pour les deux bandes d'absorption indiquées par les flèches 1 et 2 sur le **document 10**, proposer une attribution.



- 4 Dans le chlorure de thionyle, SOCl_2 , l'atome de soufre central est lié aux deux atomes de chlore et à l'atome d'oxygène. Donner le schéma de Lewis de SOCl_2 . Quelle géométrie peut être déduite de la méthode VSEPR pour cette molécule ? Indiquer la valeur théorique des angles de liaison. La molécule de chlorure de thionyle est-elle polaire ? Justifier les réponses.
- 5 Représenter les composés **1** et **2**.
- 6 Quelle fonction est créée lors la formation du produit **3** à partir de l'intermédiaire **2** ? Proposer des conditions expérimentales permettant d'effectuer cette transformation.

Le composé **3** est ensuite transformé en azoture **8** à l'aide de la séquence réactionnelle ci-dessous (figure 23) :

- 7 Le mésylate **4** est obtenu par réaction de l'alcool **3** avec le chlorure de mésyle, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, en présence de triéthylamine, Et_3N . Proposer une équation de réaction permettant de modéliser cette transformation et le rôle de la triéthylamine, que l'on explicitera.

Le composé **5** est traité en milieu basique pour donner l'intermédiaire **6**. Celui-ci évolue spontanément en un produit bicyclique **7** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ obtenu sous la forme d'un seul stéréoisomère.

- 8 Représenter l'intermédiaire **6**. À l'aide de la table des valeurs de pK_a proposer la formule d'une base qui permettrait de former sélectivement l'intermédiaire **6** à partir du composé

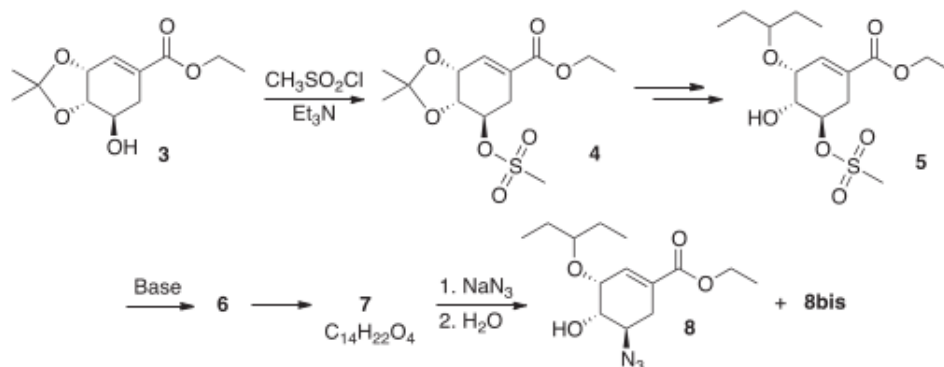


FIGURE 23 – Séquence de synthèse 2.

5 en justifiant la réponse.

- 9 Justifier l'intérêt de la formation du mésylate **4** à partir de l'alcool **3**. À l'aide du document 11, indiquer quel(s) autre(s) réactif(s) aurai(en)t pu être a priori utilisé(s) à la place du chlorure de mésyle, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$. Justifier la réponse et proposer une interprétation du choix fait en faveur du chlorure de mésyle.

Document 11 - La substitution nucléophile
<p>En chimie organique, une substitution nucléophile (S_N) est une réaction au cours de laquelle un nucléophile (Nu) remplace un nucléofuge dans une molécule. Le nucléofuge, encore appelé groupe partant (GP), est très souvent un anion :</p> $\text{Nu} + \text{R-GP} \rightarrow \text{R-Nu}^+ + \text{GP}^-$ <p>Un nucléofuge est caractérisé par sa labilité, c'est-à-dire sa capacité à pouvoir se détacher plus ou moins facilement de la molécule. La labilité du nucléofuge est corrélée à la stabilité de celui-ci. Elle est inversement proportionnelle à la force du nucléofuge en tant que base, un bon nucléofuge correspondant toujours à la base conjuguée d'un acide fort.</p> <p>Lorsque le nucléofuge est porté par un centre stéréogène, sa labilité joue un rôle déterminant dans la stéréosélectivité de la substitution nucléophile. Une trop grande labilité de celui-ci peut en effet conduire à la perte de l'information stéréochimique sur le centre stéréogène, en particulier quand un carbocation secondaire ou tertiaire peut être formé.</p>

FIGURE 24 – Séquence de synthèse 2.

- 10 Représenter le composé **7** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Justifier la stéréosélectivité de sa formation.

Le composé bicyclique **7** est ensuite traité par l'azoture de sodium, NaN_3 , pour donner le produit majoritaire **8** accompagné d'un isomère **8bis**.

- 11 Donner les trois structures limites de résonance de l'ion azoture, N_3^- , respectant la règle de l'octet pour tous les atomes. Quelle est la structure limite de résonance la plus contributive à la forme réelle ? Justifier la réponse.

- 12 Représenter l'isomère **8bis**.

La suite de la synthèse de l'oseltamivir fait intervenir une réaction de Staudinger (**document 12**) sur l'azoture **8**. Mis en réaction avec la triphénylphosphine dans des conditions strictement anhydres, l'azoture **8** conduit ainsi à un intermédiaire **9** instable qui se réarrange rapidement en aziridine **10** (figure 25) :

- 13 À l'aide du document 12, proposer une structure pour l'intermédiaire **9**.

- 14 L'instabilité de l'intermédiaire **9** est due à la présence du groupement hydroxyle sur la molécule. Ce groupement joue le même rôle que celui de l'eau dans la réaction de Staudinger. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de l'aziridine **10** à partir de l'intermédiaire **9**.

L'oseltamivir est finalement obtenu sous forme de phosphate en plusieurs étapes à partir de l'aziridine **10** (figure 26) :

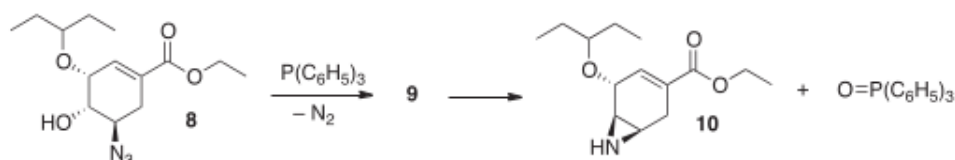


FIGURE 25 – Séquence de synthèse 3.

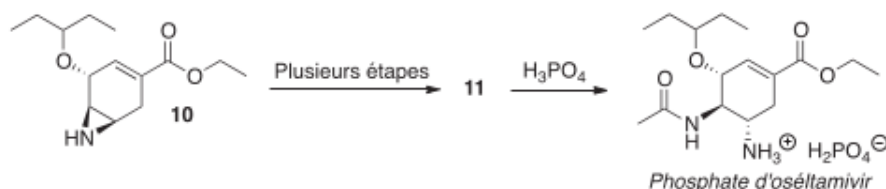
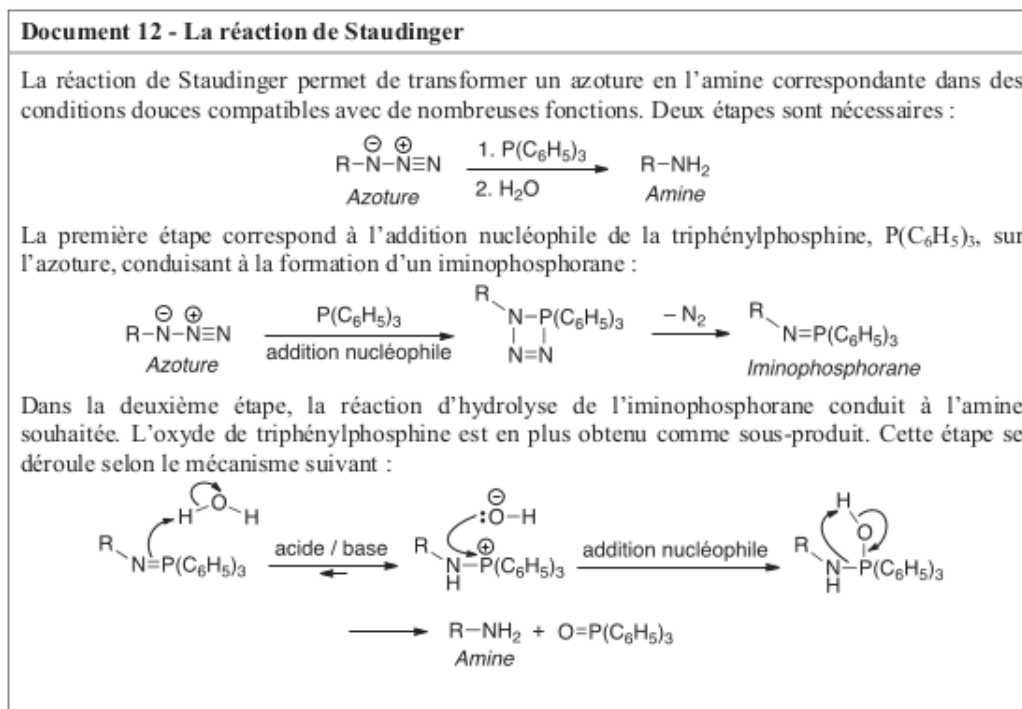


FIGURE 26 – Séquence de synthèse 4.

- 15 Représenter le composé **11** qui, traité par l'acide phosphorique, H_3PO_4 , donne directement l'oseltamivir sous forme de phosphate.
- 16 À l'aide du **document 13**, donner une raison pour laquelle l'utilisation de l'ammoniac NH_3 n'est pas envisageable pour obtenir sélectivement le composé **11** à partir de l'aziridine **10**. Proposer une séquence réactionnelle permettant d'effectuer cette transformation en représentant les produits intermédiaires.
- 17 Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du phosphate d'oseltamivir obtenu à 400 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) présente, entre autres, un signal doublet d'intégration 1H et de constante de couplage $^3J = 2.1 \text{ Hz}$ au déplacement chimique $\delta = 6.87 \text{ ppm}$ (partie par million).

Attribuer ce signal à un ou des atomes d'hydrogène caractéristique(s) du phosphate d'oseltamivir. Justifier la multiplicité.

2 Modification de Karpf et Trussardi

Une modification de la synthèse industrielle de l'oseltamivir, développée en 2001 par Karpf et Trussardi, permet d'éviter l'emploi d'azotures souvent dangereux à manipuler. L'imine **14**

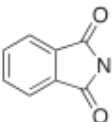
Document 13 - Synthèse des amines primaires

Les amines primaires (RNH_2) peuvent être créées par la substitution nucléophile (S_N) d'un groupe nucléofuge, porté par un atome de carbone, à l'aide de l'ammoniac NH_3 . Cette méthode de préparation des amines primaires est cependant très peu utilisée en synthèse. L'amine primaire ainsi formée est en effet plus réactive que l'ammoniac de départ. Cette stratégie conduit donc inévitablement à des mélanges d'amines primaires (RNH_2), secondaires (R_2NH) et tertiaires (R_3N) par polyalkylation de l'atome d'azote. Cela en limite considérablement l'intérêt en synthèse organique.

Des méthodes alternatives de préparation des amines primaires utilisant des équivalents masqués du groupement NH_2 sont ainsi généralement préférées. Ces méthodes comportent plusieurs étapes :

- dans la 1^{re} étape, un groupe nucléofuge porté par un atome de carbone est substitué par un nucléophile azoté *via* une réaction de type $\text{S}_\text{N}2$ ou $\text{S}_\text{N}1$;
- une 2^e étape, faisant appel à des réactions classiques de la chimie organique, est ensuite nécessaire pour obtenir le groupe NH_2 .

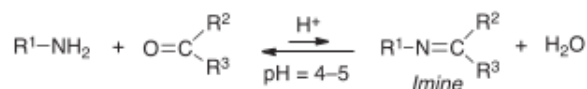
Le tableau ci-dessous présente quelques méthodes couramment utilisées pour la synthèse des amines primaires (*les éventuelles étapes d'hydrolyse ne sont pas indiquées*) :

1 ^{re} étape	2 ^e étape
N_3^- ($\text{S}_\text{N}2$)	LiAlH_4
N_3^- ($\text{S}_\text{N}2$)	H_2 , Pd/C
N_3^- ($\text{S}_\text{N}2$)	PPh_3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}^-$ ($\text{S}_\text{N}2$)	Na , NH_3
CN^- ($\text{S}_\text{N}2$)	LiAlH_4
CN^- ($\text{S}_\text{N}2$)	H_2 , Ni
 ($\text{S}_\text{N}2$)	KOH , H_2O
NO_2^- ($\text{S}_\text{N}2$)	LiAlH_4
NO_2^- ($\text{S}_\text{N}2$)	H_2 , Ni
NO_2^- ($\text{S}_\text{N}2$)	Fe , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
NH_2CONH_2 ($\text{S}_\text{N}1$)	KOH , H_2O

est tout d'abord préparée à partir de l'intermédiaire **7** (figure 27) :

Document 14 - Formation des imines

Les imines sont des analogues azotés des aldéhydes et des cétones. Ces composés, possédant une double liaison carbone-azote, sont classiquement obtenus par réaction de condensation des aldéhydes et des cétones avec des amines primaires. Cette condensation équilibrée est généralement conduite en présence d'une quantité catalytique d'acide, la vitesse de la réaction passant par un maximum pour un pH voisin de 4 – 5 :



18 À l'aide du **document 14**, proposer un réactif **13** permettant d'obtenir l'imine **14** à partir de l'amine **12**. Rappeler brièvement le principe de la distillation hétéroazéotropique dans le cas de la formation de l'imine **14**. Quel est le rôle de cette technique dans cette transformation ?

19 Déterminer la configuration de la double liaison carboneazote de l'imine **14** (de même type que la double liaison carbonecarbone). Justifier la réponse.

La suite de la synthèse permet d'accéder au phosphate d'oséltamivir en quelques étapes décrites ci-dessous (figure 28) :

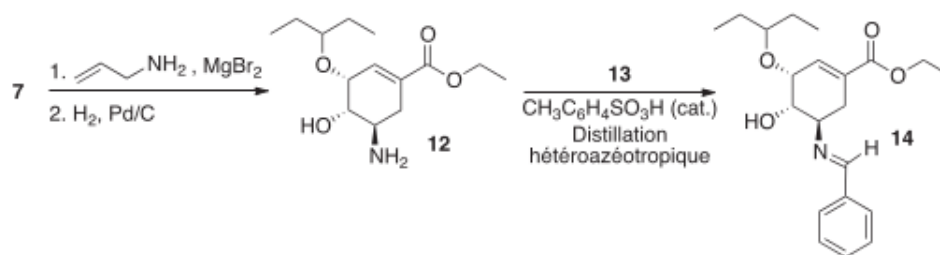


FIGURE 27 – Séquence de synthèse 5.

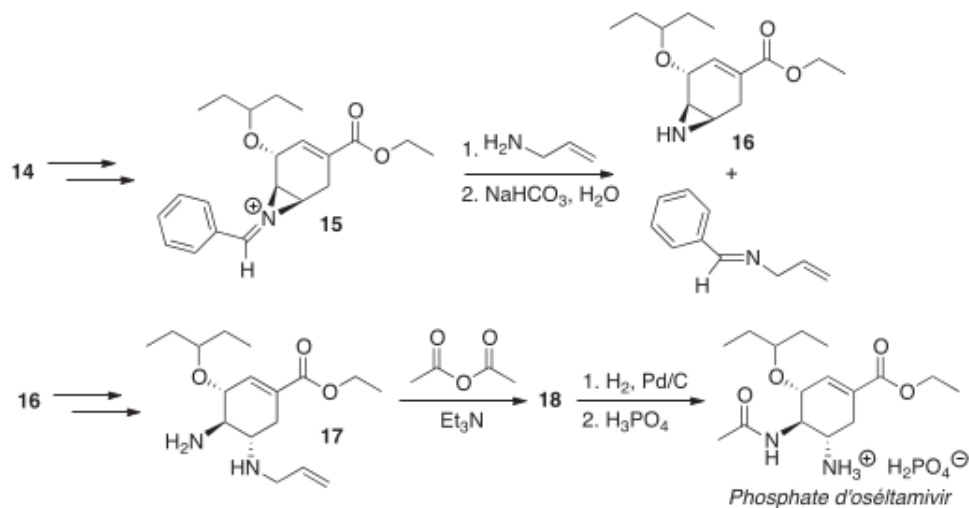


FIGURE 28 – Séquence de synthèse 6.

- 20 Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de l'aziridine **16** à partir de l'intermédiaire **15**.
- 21 Représenter le produit **18**.

Numéros atomiques Z :

Élément	N	O	S	Cl
Z	7	8	16	17

Électronégativités χ sur l'échelle de Pauling :

Élément	N	O	S	Cl
Électronégativité χ	3,0	3,4	2,6	3,2

Valeurs de pK_a (à 25 °C par rapport à l'eau) de quelques couples acide-base* :

Couple acide-base	pK_a
$CH_3(CH_2)_2CH_3 / CH_3(CH_2)_2CH_2^-$	49,0
$[(CH_3)_2CH]_2NH / [(CH_3)_2CH]_2N^-$	36,0
CH_3OH / CH_3O^-	15,5
Et_3NH^+ / Et_3N	10,8
HCO_3^- / CO_3^{2-}	10,3
NH_4^+ / NH_3	9,2
$CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$	4,8
HF / F^-	3,2
$CH_3SO_3H / CH_3SO_3^-$	- 2,6
$CH_3C_6H_4SO_3H / CH_3C_6H_4SO_3^-$	- 6,5
HCl / Cl^-	- 8,0
HBr / Br^-	- 9,0
$CF_3SO_3H / CF_3SO_3^-$	- 14,0




*Sources : D. A. Evans, Harvard University (http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/MechOMs/evans_pKa_table.pdf) ; Reactions, Mechanisms, and structure in Advanced Organic Chemistry 4th Edition, J. March ; John Wiley & Sons, Inc. ; 1992.

FIGURE 29 – Données atomiques

IR (gamme de nombres d'onde)* :

Groupe fonctionnel	ν (cm ⁻¹)	Intensité
O-H acide	2 500 – 3 300	Intense et large
C=O ester saturé	1 735 – 1 750	Intense
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Intense
C=O cétone saturée	1 705 – 1 725	Intense
C=O aldéhyde saturé	1 700 – 1 710	Intense
C=O acide saturé	1 700 – 1 725	Intense
C=O acide conjugué	1 690 – 1 715	Intense
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Intense
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Intense
C=C alcène	1 640 – 1 690	Moyenne
C=C alcène conjugué	1 635 – 1 650	Moyenne

RMN ¹H (gamme de déplacements chimiques)* :

Protons	δ (ppm)
$-CH=CH=CH-$	1,5 – 2,4
	2,3 – 2,8
$-CH-N-$	3,5 – 4,2
$-CH-O-$	3,5 – 4,2
$R-CO_2-CH-$	3,5 – 4,5
$RCH=CHR'$	4,6 – 7,0
	7,2 – 7,9
	9,1 – 10,3

*Source : Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds 2nd Edition, E. Pretsch, W. Simon, J. Seibl, T. Clerc, W. Fresenius, J. F. K Hubert, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon Eds. ; 1989.

FIGURE 30 – Données spectroscopie