

Devoir surveillé de chimie n°4

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Pour des raisons d'économie de papier, on n'a pas fourni de papier millimétré avec ce sujet. Si un graphe est à tracer, on le tracera directement sur la copie en s'adaptant aux carreaux dont on dispose.

Rappel :

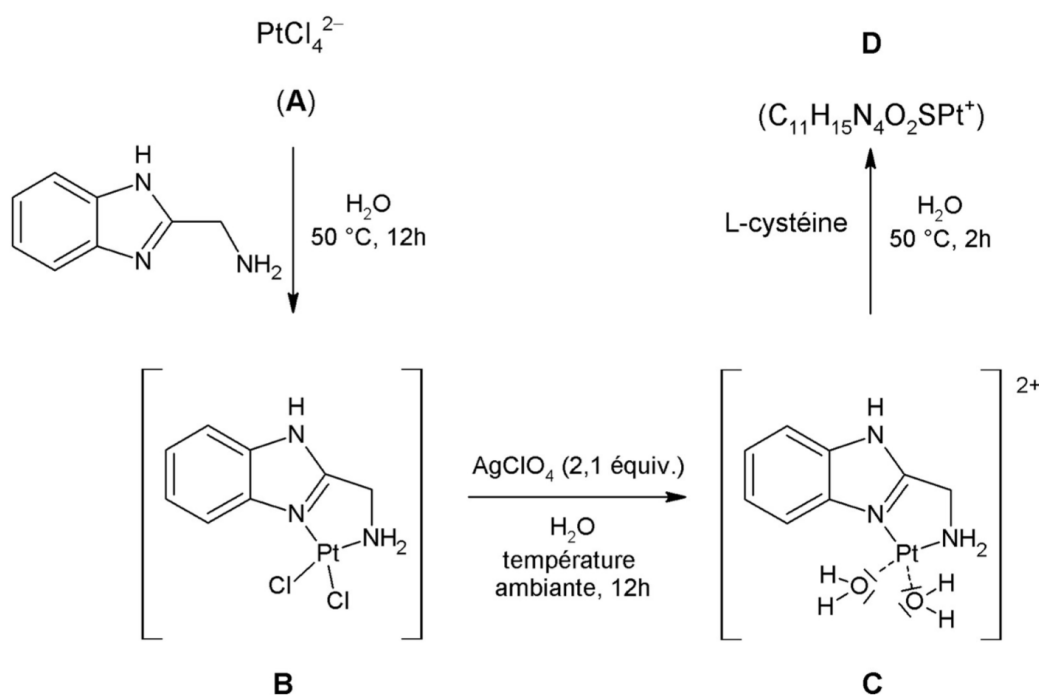
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Synthèse d'un complexe de platine (II)

Les complexes de platine (II) sont des composés utilisés depuis 1978 pour leurs propriétés antitumorales. Le premier composé de cette famille est, historiquement, le *cis*-platine, dont les propriétés ont été étudiées par B. Rosenberg. En 1960, ce dernier découvre par hasard que des produits d'électrolyse du platine peuvent inhiber la division cellulaire.

Dans ce problème, on s'intéresse à la synthèse d'un composé de platine (II) (qui sera noté **D** par la suite), à partir du complexe $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (**A**). Ce complexe est préparé en trois étapes, selon le schéma reporté sur la figure ci-dessous.

Le composé **D** comprend deux ligands : l'un azoté (la (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanamine), incorporé dans la première étape, et l'autre soufré (la L-cystéine), incorporé dans la troisième étape. Les produits secondaires éventuellement formés ne figurent pas sur ce schéma.



I) Propriétés du solvant et des réactifs utilisés dans cette synthèse

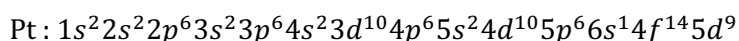
Le solvant eau

Cette synthèse est intégralement réalisée dans le solvant eau.

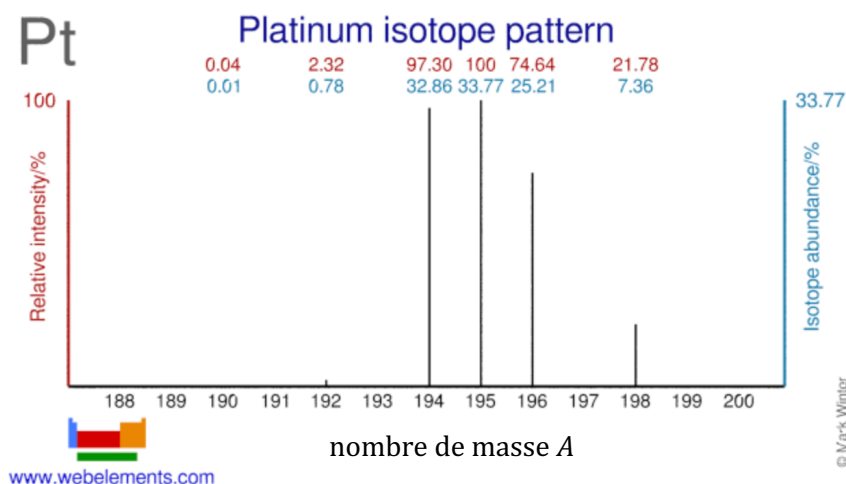
- 1) Rappeler pourquoi l'eau est le solvant que l'on cherche à utiliser de manière préférentielle lorsqu'on met au point une synthèse chimique.
- 2) L'eau est-elle une molécule polaire ou apolaire ? Justifier soigneusement la réponse, à partir de la structure électronique de cette molécule.
- 3) Le méthane (CH_4), l'ammoniac (NH_3) et l'eau (H_2O) sont trois corps purs de masses molaires très voisines. Pourtant, leurs températures d'ébullition sont très différentes, respectivement -162°C , -33°C et $+100^\circ\text{C}$. Interpréter de telles différences de températures d'ébullition.

Le platine et quelques composés

Dans son état fondamental, la configuration électronique d'un atome de platine isolé est la suivante :



- 4) En déduire le numéro atomique du platine.
- 5) Déterminer les coordonnées du platine dans la classification périodique des éléments.
- 6) Le profil isotopique du platine est fourni sur le graphe ci-dessous. L'utiliser pour donner la meilleure valeur approchée possible de la masse molaire de l'élément platine.



- 7) Le platine est un métal noble. Il est ainsi impossible de l'oxyder dans l'eau, y compris en milieu très acide, à la différence de la plupart des autres métaux. Les métaux alcalins, notamment, sont bien connus pour leur réactivité extrêmement forte avec l'eau. Déterminer le numéro atomique du césium (symbole Cs), qui est le métal alcalin situé dans le même période que le platine, et écrire l'équation de la réaction qui se produirait si on plaçait un petit morceau de césium dans de l'eau.

Pour oxyder le platine, on peut en réaliser la combustion dans un dihalogène gazeux : le difluor ou le dichlore.

- 8) Interpréter le fait que, dans les CNTP (conditions normales de température et de pression), le difluor et le dichlore sont gazeux, alors que le dibrome est liquide et de que le diiode est solide.
- 9) Lorsqu'on fait brûler du platine dans le difluor, on obtient un solide ionique, dans lequel le platine est sous forme d'ions Pt^{6+} . Écrire l'équation de cette réaction de combustion.

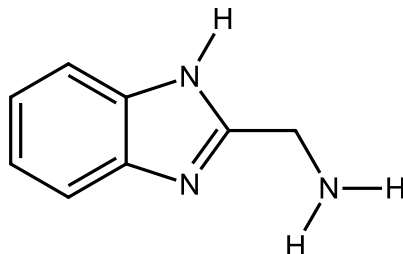
Lorsqu'on fait brûler du platine dans le dichlore, on obtient un solide ionique, dans lequel le platine est sous forme d'ions Pt^{2+} . Écrire l'équation de cette réaction de combustion.

Proposer une interprétation pour la différence entre ces deux réactions de combustion.

Dissous en solution aqueuse en présence d'ions chlorure Cl^- , le solide obtenu précédemment conduit à la formation du complexe $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (**A**), qui sert de précurseur dans notre synthèse.

Le ligand (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanamine

- 10) La structure de la (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanamine est donnée ci-dessous. Recopier cette molécule et ajouter tous les doublets non liants nécessaires, sachant qu'aucun atome ne porte de charge formelle.



(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanamine

- 11) La molécule possède un cycle carboné comportant 6 atomes de carbone. Les liaisons C-C de ce cycle sont toutes quasiment de même longueur. Pourquoi la structure ci-dessus ne rend-elle pas correctement compte de cette propriété ? Comment faut-il alors représenter ce cycle pour en rendre compte ?
- 12) Le cycle carboné dont il est question à la question précédente est qualifié d'hydrophobe. Expliquer ce que cela signifie.
- 13) Malgré la présence de ce cycle hydrophobe, la (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanamine possède une bonne solubilité dans l'eau. Interpréter.
- 14) La (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)méthanamine ne doit pas, pour cette synthèse, être utilisée en milieu trop acide. En effet, elle se transforme facilement en son acide conjugué, en captant un proton H^+ sur l'un de ses doublets non liants. Écrire la structure de cet acide conjugué, sachant que le cycle comportant les deux atomes d'azote y est alors parfaitement symétrique, la charge positive étant équitablement répartie sur les deux atomes N du cycle.

Les sels d'argent

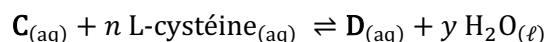
La deuxième étape de la synthèse fait intervenir l'action du perchlorate d'argent AgClO_4 sur le complexe **B**, pour conduire au complexe **C**, accompagné de la formation d'un précipité AgCl .

- 15) Le perchlorate d'argent est un solide ionique, comportant les ions Ag^+ et ClO_4^- (anion perchlorate). Écrire l'équation de dissolution dans l'eau de ce solide ionique. Rappeler pour quelles raisons l'eau est un solvant très favorable pour la dissolution des solides ioniques.
- 16) Écrire l'ion perchlorate selon la méthode de Lewis. *Indication* : toutes les liaisons ClO ont la même longueur.
- 17) Déterminer la géométrie de l'ion perchlorate en utilisant la méthode VSEPR.
- 18) L'ion perchlorate est un mauvais nucléophile, c'est-à-dire que, bien qu'étant un anion, il est très peu attiré par les cations. C'est pourquoi il ne vient pas interférer avec la réaction de la deuxième étape. Proposer une interprétation à cette très faible nucléophilie.
- 19) L'ion Ag^+ peut se trouver associé à de nombreux autres anions : chlorure Cl^- , sulfate SO_4^{2-} , oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Écrire la formule du solide ionique dans chacun de ces trois cas.

Dans la suite du problème, on s'intéresse à la troisième étape de la synthèse, dans ses aspects thermodynamique (partie II) et cinétique (partie III).

II) Étude thermodynamique de la formation du complexe (D)

Lors de l'incorporation de la L-cystéine au complexe C, il a fallu déterminer combien de molécules de L-cystéine s'incorporaient dans le complexe, autrement dit quelle était la valeur du nombre stœchiométrique n dans l'équation de la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction, que l'on notera β , est suffisamment grande pour considérer que, en excès assez marqué de l'un des deux réactifs, la réaction puisse être considérée comme quasi-totale.

En outre, cette réaction est assez lente (voir partie III pour l'étude cinétique). Toutes les mesures d'absorbance réalisées dans cette partie l'ont été au bout d'une durée suffisamment longue (plusieurs heures), pour qu'on puisse considérer l'équilibre atteint.

Afin de déterminer la valeur de n , on a réalisé plusieurs solutions, en mélangeant le complexe C et la L-cystéine dans des proportions variables. Après réalisation de l'équilibre, on a mesuré l'absorbance des différentes solutions à 266 nm, dans une cuve de longueur optique ℓ .

À cette longueur d'onde, seul D absorbe significativement. Son coefficient d'absorption molaire est noté ϵ_D et ceux des autres espèces présentes dans le milieu sont négligés. Dans ces mélanges, la somme c_{tot} des concentrations initiales (avant réaction de complexation) en C et en L-cystéine a été choisie toujours identique, et on a fait varier la proportion initiale des deux réactifs. Les notations suivantes seront utilisées :

$$c_{tot} = [C]_0 + [\text{L-cystéine}]_0 \quad \text{et} \quad x = \frac{[C]_0}{c_{tot}}$$

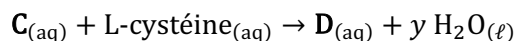
Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

x	0,25	0,33	0,50	0,67	0,75
A	0,202	0,231	0,257	0,232	0,209

- 1) En s'appuyant à chaque fois sur un bilan de matière clairement posé :
 - a) Dans le cas où x est suffisamment petit (c'est-à-dire lorsque le complexe C est en large défaut par rapport à la L-cystéine), exprimer l'absorbance A_1 de chaque mélange à l'équilibre en fonction de ϵ_D , ℓ , x et c_{tot} .
 - b) Dans le cas où x est suffisamment proche de 1 (c'est-à-dire lorsque le complexe C est en large excès par rapport à la L-cystéine), exprimer l'absorbance A_2 de chaque mélange à l'équilibre en fonction de ϵ_D , ℓ , n , x et c_{tot} .
- 2) Montrer que les droites $A_1(x)$ et $A_2(x)$ se coupent en une valeur x^* telle que $n = \frac{1-x^*}{x^*}$.
- 3) À l'aide du tableau de valeurs fourni, représenter sommairement le graphe de A en fonction de x , et l'utiliser pour trouver la valeur de n . Commenter la fiabilité de cette détermination. Dans quels intervalles de x aurait-il été souhaitable de disposer de davantage de points ?
- 4) L'étude précédente a permis d'établir que $n = 1$. En déduire comment on pourrait également utiliser ces résultats expérimentaux pour estimer la valeur de la constante d'équilibre β (on ne demande pas de calculer numériquement cette valeur, car cela nécessiterait de connaître la valeur de la concentration c_{tot} utilisée, or cette valeur n'est pas fournie).

III) Étude cinétique de la formation du complexe (D)

Dans cette partie, on étudie à nouveau la réaction de la troisième étape de la synthèse (dont on connaît maintenant la stœchiométrie 1:1), cette fois dans son aspect cinétique :

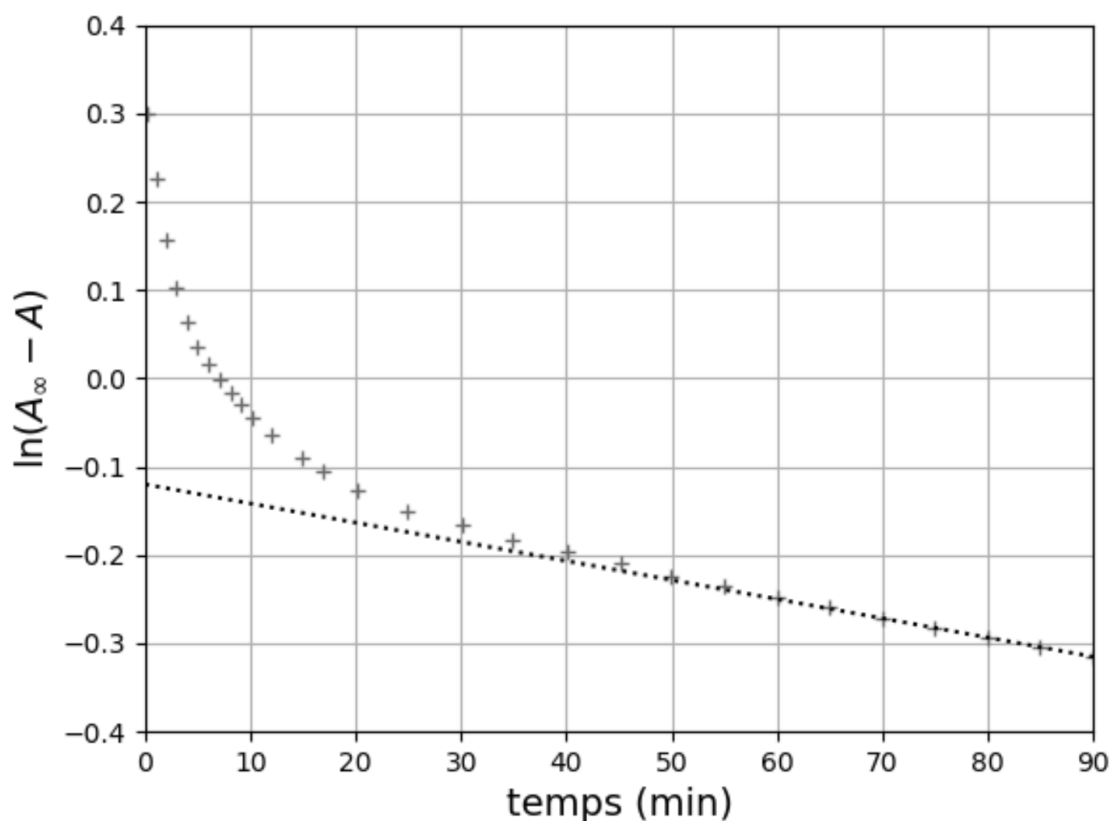


Étant donnée la valeur très élevée de la constante d'équilibre β et le grand excès de L-cystéine utilisé ici, on considérera dans toute cette partie que la réaction se déroule uniquement dans le sens direct (d'où la flèche \rightarrow utilisée dans l'équation de la réaction ci-dessus).

La cinétique de la réaction est suivie par spectrophotométrie UV-visible, cette fois à une longueur d'onde de 240 nm. À cette longueur d'onde, les deux complexes absorbent la lumière : on notera ϵ'_C le coefficient d'absorption molaire de **C** et ϵ'_D celui du complexe **D**.

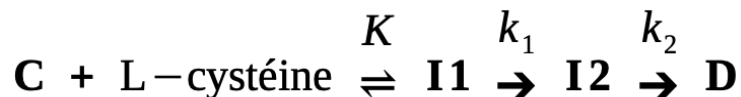
La réaction est menée avec les concentrations initiales suivantes : $[\mathbf{C}]_0 = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{L-cystéine}]_0 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le graphe ci-dessous représente l'évolution de la grandeur $\ln(A_\infty - A)$ en fonction du temps, où A_∞ désigne l'absorbance de la solution au bout d'une durée très longue et A celle de la solution à un instant t . Les croix désignent les points de mesures et la droite en pointillés est une modélisation affine des données sur l'intervalle [60-90 minutes].



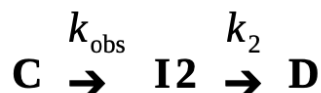
- 1) Comparer les valeurs initiales des concentrations et en déduire une approximation raisonnable, que l'on fera dans toute la suite.
- 2) Dans l'hypothèse où la réaction se déroulerait en un unique acte élémentaire, quelle serait la loi de vitesse attendue ? Établir que, dans ce cas, la loi temporelle suivie serait : $\ln(A_\infty - A) = \ln(A_\infty - A_0) - k \cdot t$, où k est une constante. Conclure sur cette hypothèse au vu du graphe.

Un mécanisme faisant intervenir deux complexes intermédiaires **I1** et **I2** a été proposé :



On notera K la constante d'équilibre de la première réaction, et k_1 et k_2 les constantes cinétiques associées aux deux étapes suivantes.

- 3) Montrer que, en faisant une approximation classique raisonnable que l'on énoncera, ce mécanisme peut être simplifié et modélisé, d'un point de vue cinétique, par la séquence réactionnelle suivante et établir l'expression de k_{obs} en fonction de k_1 , K et $[\text{L-cystéine}]_0$.



- 4) Dans le cadre de ce modèle, où l'on néglige l'intervention de l'intermédiaire **I1** :
- établir l'équation différentielle suivie par la concentration de **C** au cours du temps. En déduire l'expression temporelle $[C] = f(t)$.
 - établir l'équation différentielle suivie par la concentration de **I2** au cours du temps. La solution de cette équation différentielle (*résolution non demandée*), est la suivante :

$$[I2] = \frac{k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} [C]_0 (\exp(-k_{obs} \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t))$$

- par bilan de matière, en déduire l'expression de la concentration de **D** en fonction du temps.

Grâce aux différentes expressions temporelles ainsi établies, on a pu déduire la loi d'évolution de l'absorbance compatible avec ce modèle cinétique. Celle-ci s'écrit sous la forme :

$$A_\infty - A = a_1 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t) + a_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

a_1 et a_2 ne dépendent que de constantes et de la concentration initiale en **C**. On admettra que la constante k_2 est plus petite que la constante k_{obs} .

- 5) À l'aide du graphe de $\ln(A_\infty - A)$ en fonction du temps, donner une estimation de la valeur de k_2 dans les conditions présentées.

L'expérience a été reproduite à plusieurs températures, ce qui a conduit aux valeurs figurant dans le tableau ci-dessous :

Température (°C)	25	30	35	40	45
k_2 (s ⁻¹)	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$

- 6) Énoncer la loi d'Arrhenius pour la constante k_2 . Cette loi est-elle suivie par les résultats expérimentaux ? Déterminer la valeur de l'énergie d'activation.