

PCSI option PC 2020/2021

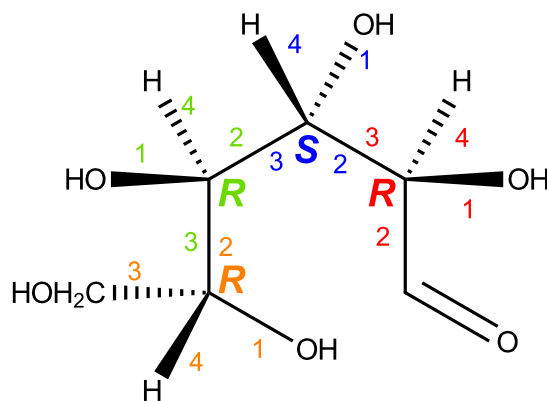
Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°5

Étude d'un catalyseur bifonctionnel

I) Étude cinétique de la mutarotation du glucose, sans catalyse

A) Stéréochimie

1) La forme ouverte G_0 comporte quatre atomes asymétriques :



En nomenclature systématique, cette molécule s'appelle :

le (2*R*,3*S*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

2) G_0 possède trois atomes asymétriques de descripteur *R* et un seul de descripteur *S*. L'image dans un miroir de G_0 aura donc trois atomes de descripteur *S* et un seul de descripteur *R* : il s'agit donc nécessairement d'une molécule différente de G_0 . On en déduit :

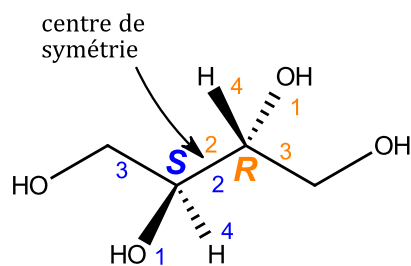
G_0 est chirale.

La molécule de 2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal comportant 4 atomes asymétriques, il y a a priori $2^4 = 16$ combinaisons possibles de configurations absolues. Comme la fonction aldéhyde est unique et en bout de chaîne, il est impossible, quelles que soient les configurations absolues des atomes asymétriques, qu'il apparaisse un plan ou un centre de symétrie dans la molécule : **il n'existe pas de composé méso.**

Les $2^4 = 16$ stéréo-isomères sont donc bien tous différents. G_0 est l'un d'entre eux, donc :

G_0 possède 15 stéréo-isomères de configuration (son énantiomère et 14 diastéréo-isomères).

3) On repère deux atomes asymétriques dans la structure de l'érythritol. Comme celui-ci est achiral, **il s'agit d'un composé méso.** On l'écrit ci-dessous en projection de Cram, en faisant apparaître un centre de symétrie entre les deux atomes asymétriques :



structure de l'érythritol

Il y a deux atomes asymétriques mais ici, parmi les $2^2 = 4$ combinaisons a priori possibles de configurations absolues, celles de descripteurs R,S et S,R correspondent à la même molécule : l'érythritol ci-dessus. Les composés de stéréodescripteurs R,R et S,S sont en revanche des molécules différentes, énantiomères entre elles et diastéréo-isomères de l'érythritol :

L'érythritol a deux stéréo-isomères, plus précisément deux diastéréo-isomères.

4) G_0 et α n'ont pas les mêmes connexions entre atomes, ce sont des **isomères de structure**. G_0 possède une fonction aldéhyde et α une fonction hémiacétal, donc :

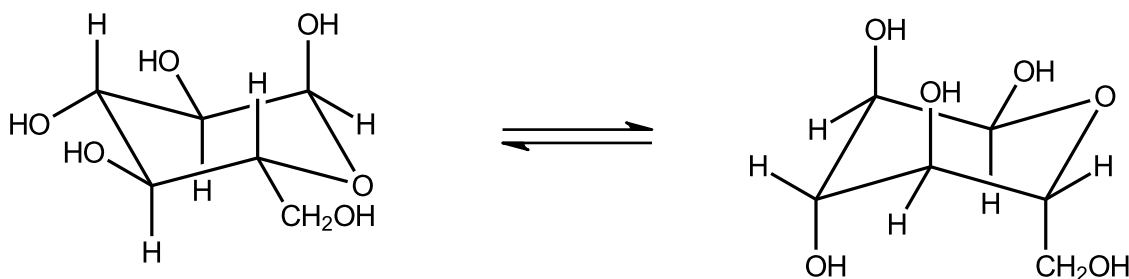
G_0 et α sont des isomères de structure, plus précisément des isomères de fonction.

α et β possèdent les mêmes liaisons et diffèrent par la configuration absolue de l'unique atome portant la fonction hémiacétal. Ce sont donc des **stéréo-isomères de configuration**.

Comme tous les autres atomes asymétriques ont la même configuration absolue dans les deux molécules, α et β **ne sont pas des énantiomères**. En conclusion :

α et β sont des diastéréo-isomères.

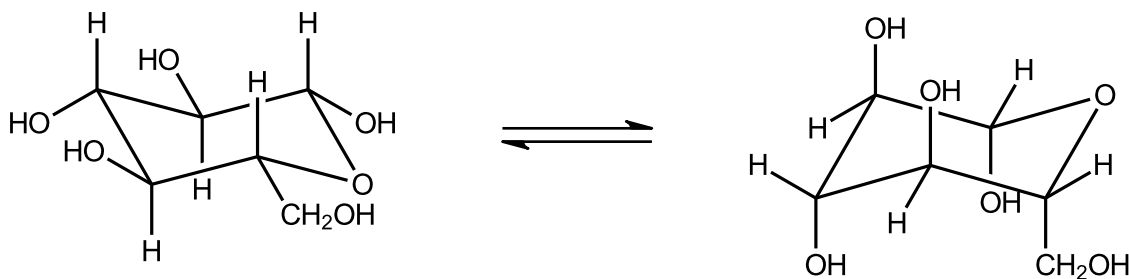
5) On écrit les deux conformations chaise en équilibre du stéréo-isomère α :



Conformation la plus stable

La forme de gauche est plus stable car un seul groupe OH est en position axiale, alors que dans la forme de droite, quatre substituants sont en position axiale, dont le groupe CH_2OH , le plus encombrant.

On procède de même pour le stéréo-isomère β :

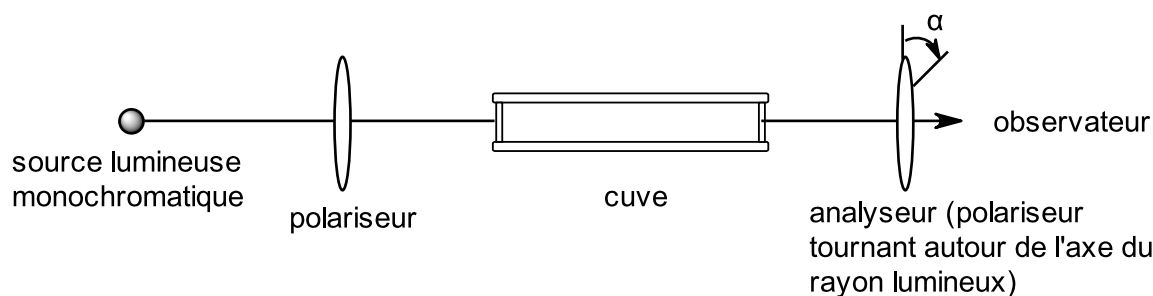


Conformation la plus stable

La forme de gauche est plus stable car tous les substituants sont en position équatoriale, alors qu'ils sont tous en position axiale dans la forme de droite.

B) Équilibre entre les deux stéréo-isomères cycliques du D-glucose

6) Schéma de principe d'un polarimètre :



La grandeur mesurée est le **pouvoir rotatoire** de la solution dans la cuve, c'est-à-dire l'angle de déviation **de la direction de polarisation** de la lumière polarisée rectilignement après traversée de la cuve.

7) Les deux expériences décrites correspondent à la mise en équilibre des deux espèces α -D-glucopyrannose et β -D-glucopyrannose en solution aqueuse (la quantité de l'espèce ouverte G_0 est négligeable).

En notant C_α et C_β les concentrations massiques à l'équilibre de ces deux espèces respectivement, la loi de Biot s'écrit :

$$\alpha_{eq} = 10,5^\circ = [\alpha]_\alpha \cdot \ell \cdot C_\alpha + [\alpha]_\beta \cdot \ell \cdot C_\beta$$

Que l'on soit parti de α -D-glucopyrannose pur ou de β -D-glucopyrannose pur, on a dans les deux cas :

$$C_\alpha + C_\beta = C_1$$

NB : on peut faire un tel bilan en concentration en masse car il s'agit d'une réaction d'isomérisation, les deux espèces ont donc même masse molaire.

Les deux expériences donnent donc exactement la même information. On peut alors calculer les valeurs de C_α et C_β :

$$\begin{aligned} \alpha_{eq} &= [\alpha]_\alpha \cdot \ell \cdot C_\alpha + [\alpha]_\beta \cdot \ell \cdot (C_1 - C_\alpha) \\ \alpha_{eq} - [\alpha]_\beta \cdot \ell \cdot C_1 &= \ell \cdot C_\alpha \cdot ([\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta) \end{aligned}$$

Finalement :

$$C_\alpha = \frac{\alpha_{eq} - [\alpha]_\beta \cdot \ell \cdot C_1}{\ell \cdot ([\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta)} = 0,036 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$C_\beta = C_1 - C_\alpha = 0,064 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

À l'équilibre, la loi de Guldberg et Waage stipule que la constante d'équilibre K° est égale au quotient réactionnel, donc :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{C_\beta}{C_\alpha} = 1,8$$

NB : Q_{eq} est un rapport de concentrations en quantité de matière, mais il est également égal ici au rapport des concentrations en masse car les deux isomères ont même masse molaire.

En conclusion, la constante d'équilibre de la réaction d'isomérisation vaut :

$$K^\circ = 1,8$$

8) $K^\circ \neq 1$, ce qui est cohérent avec le fait que α et β sont diastéréo-isomères, donc de stabilités différentes.

$K^\circ > 1$ (mais proche de 1) semble indiquer que l'isomère β est un peu plus stable, ce qui pourrait s'interpréter par le fait que la conformation la plus stable de β possède tous ses substituants en position équatoriale, ce qui n'est pas le cas pour l'isomère α .

C) Étude cinétique de la mutarotation du glucose

9) Comme il s'agit toujours de la réaction d'isomérisation, les deux espèces ont la même masse molaire et on peut faire le bilan de matière en concentration en masse, et définir les vitesses à partir de dérivées temporelles des concentrations en masse.

Ainsi, x désigne l'avancement volumique en masse. À un instant t donné, la concentration en masse de l'isomère β vaut donc x , et celle de l'isomère α vaut $(C_0 - x)$.

La loi de composition des vitesses s'exprime alors :

$$\frac{dx}{dt} = v_1 - v_{-1}$$

Or l'énoncé signale que les deux réactions sont d'ordre cinétique 1, ce qui permet d'obtenir directement l'équation différentielle temporelle suivie par x :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (C_0 - x) - k_{-1} \cdot x$$

On ne demandait pas de résoudre cette équation, l'énoncé fournissant directement la solution :

$$x_{eq} - x = x_{eq} \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1})t)$$

10) Il s'agit ici d'appliquer la loi de Biot à un instant t quelconque :

$$\alpha = [\alpha]_\alpha \cdot \ell \cdot (C_0 - x) + [\alpha]_\beta \cdot \ell \cdot x$$

... puis lorsque $t \rightarrow +\infty$, où $x \rightarrow x_{eq}$:

$$\alpha_\infty = [\alpha]_\alpha \cdot \ell \cdot (C_0 - x_{eq}) + [\alpha]_\beta \cdot \ell \cdot x_{eq}$$

On fait la différence entre ces deux expressions :

$$\alpha - \alpha_\infty = [\alpha]_\alpha \cdot \ell \cdot (x_{eq} - x) + [\alpha]_\beta \cdot \ell \cdot (x - x_{eq})$$

On obtient la relation demandée :

$$\alpha - \alpha_\infty = ([\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta) \ell (x_{eq} - x)$$

11) Le tableau 1 montre des relevés de pouvoir rotatoire au cours du temps. Or le pouvoir rotatoire est lié à l'avancement volumique par la relation de la question précédente ; en remplaçant $x_{eq} - x$ par son expression temporelle donnée dans la question 9, on obtient **la loi modèle temporelle que doit suivre le pouvoir rotatoire** dans le cadre de ce modèle cinétique :

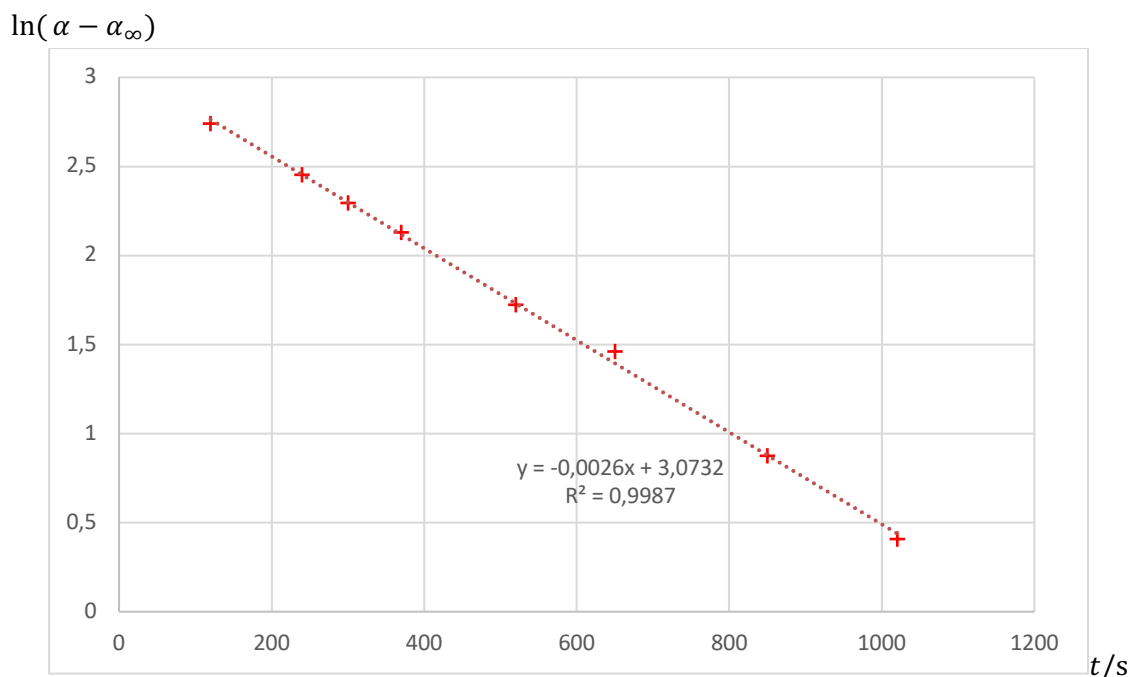
$$\alpha - \alpha_\infty = ([\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta) \ell \cdot x_{eq} \cdot \exp(-(k_1 + k_{-1})t)$$

On **linéarise** cette expression en passant au logarithme, pour obtenir une loi affine :

$$\ln(\alpha - \alpha_\infty) = \lambda - (k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

... où λ est une constante égale à $\ln\left(\left([\alpha]_\alpha - [\alpha]_\beta\right)\ell \cdot x_{eq}\right)$.

Pour vérifier que les résultats expérimentaux suivent cette loi modèle, on porte sur un graphe les points $(t_i; \ln(\alpha_i - \alpha_\infty))$, en s'attendant à obtenir des points alignés :



Graphes $\ln(\alpha - \alpha_{\infty})$ en fonction du temps

On constate que les points paraissent bien alignés : ils sont tous très proches de la droite de régression, sont disposés sans organisation apparente et sont suffisamment nombreux pour une bonne fiabilité statistique. Le coefficient de corrélation $R^2 = 0,9987$ est satisfaisant.

Le modèle cinétique est donc bien validé.

D'après l'expression de la loi modèle, la somme $k_1 + k_{-1}$ est identifiée à l'opposé du coefficient directeur de la droite de régression, soit :

$$k_1 + k_{-1} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

12) Lorsqu'on se place aux temps longs, on atteint l'équilibre chimique, pour lequel :

$$v_{1,\infty} = v_{-1,\infty}$$

Comme les ordres cinétiques sont de 1, cela donne :

$$k_1 \cdot C_{\alpha,eq} = k_{-1} \cdot C_{\beta,eq}$$

On en déduit :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{\beta,eq}}{C_{\alpha,eq}} = K^{\circ} = 1,8$$

Rappel : La valeur de K° a été déterminée à la question 8.

On dispose maintenant de deux équations pour trouver les deux inconnues k_1 et k_2 :

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ \frac{k_1}{k_{-1}} = 1,8 \end{cases}$$

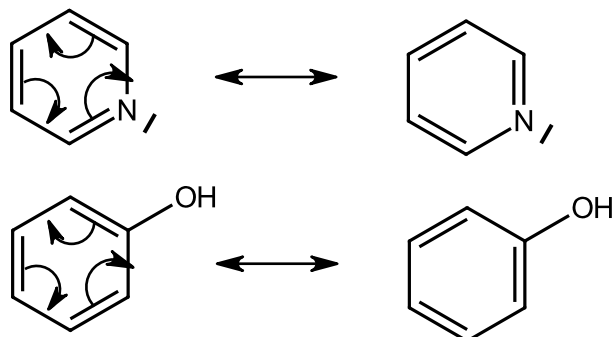
La résolution donne :

$$\begin{aligned} k_1 &= 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ k_{-1} &= 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

II) Propriétés acido-basiques et forme tautomère de la 2-hydroxypyridine

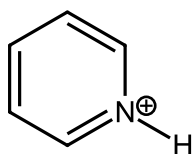
13) Les composés aromatiques sont des composés cycliques comportant un nombre impair de doublets pi conjugués autour du cycle. Cela leur confère une géométrie plane et une stabilité particulière.

Cette conjugaison peut être mise en évidence en écrivant les formules mésomères :

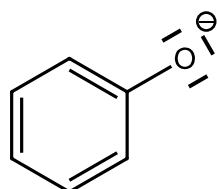


Les liaisons C-C sont donc des liaisons hybrides entre liaison simple et liaison double. Elles ont approximativement la même longueur dans les deux molécules.

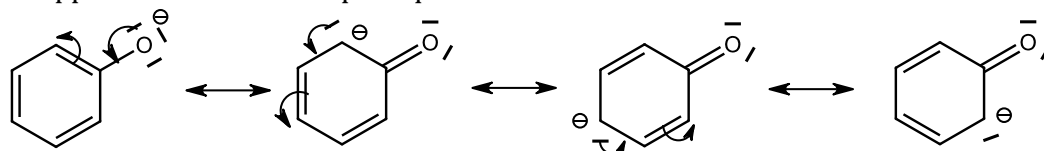
14) La pyridine est basique en raison du doublet non liant porté par l'atome d'azote. Si ce dernier capte un proton, on obtient l'**ion pyridinium** :



Le phénol est acide car il peut céder le proton porté par l'atome d'oxygène. On obtient l'**ion phénolate** :



15) Comme le montrent les formules mésomères suivantes, la charge négative de l'ion phénolate est (faiblement) délocalisée sur trois atomes de carbone du cycle. Cela participe à la moindre basicité de cet ion par rapport à un alcoolate aliphatique.

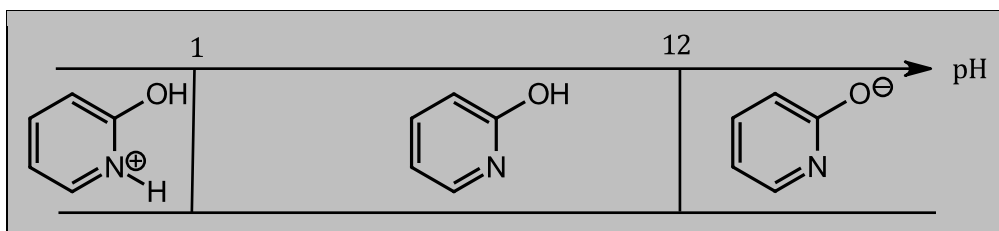


16) La 2-hydroxypyridine possède à la fois la fonction pyridine, basique, et la fonction phénol, acide. C'est donc une espèce **amphotère**.

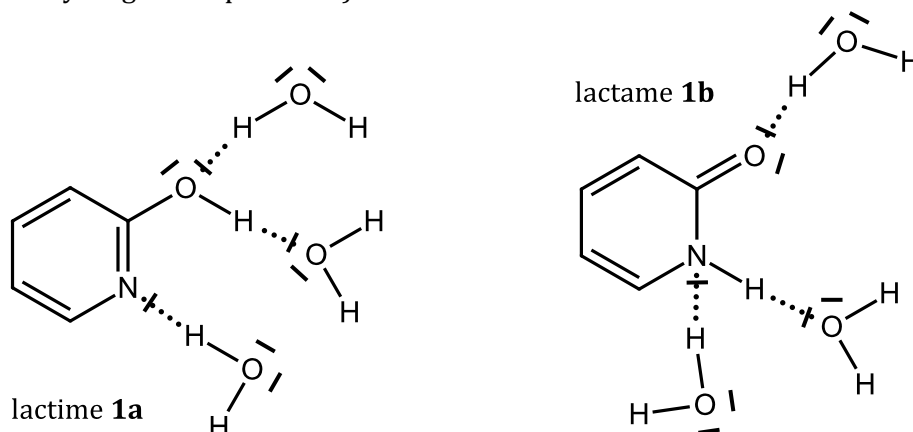
D'après les informations, la basicité est 10^4 fois plus faible que la pyridine, on peut donc prévoir un $pK_a \approx 5,3 - 4 \approx 1$ pour le couple correspondant à la protonation sur l'atome d'azote.

De même, l'acidité est 10^2 fois plus faible que le phénol, on peut donc prévoir un $pK_{a2} \approx 9,9 + 2 \approx 12$ pour le couple correspondant à la déprotonation du groupe OH.

Ces informations se résument en écrivant des différentes formes acido-basiques prédominantes dans une solution aqueuse en fonction du pH :

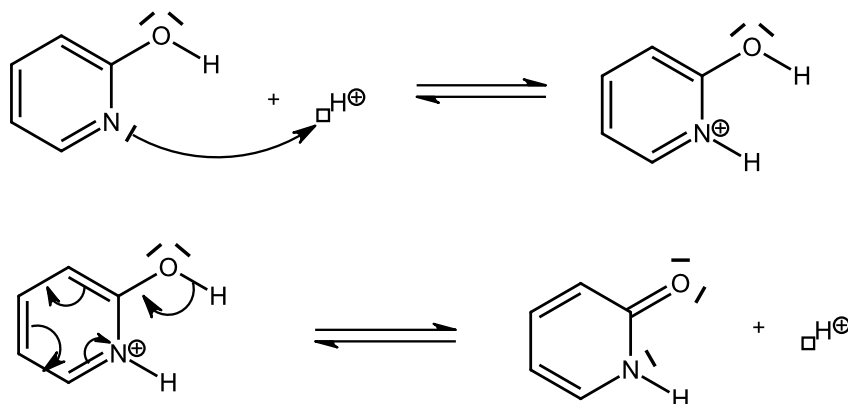


17) Les deux espèces **1a** et **1b** sont à la fois protogènes et protophiles, c'est-à-dire qu'elles sont donneuses et acceptrices de liaisons hydrogène avec l'eau, comme on le montre sur les schémas suivants (liaisons hydrogène en pointillés) :

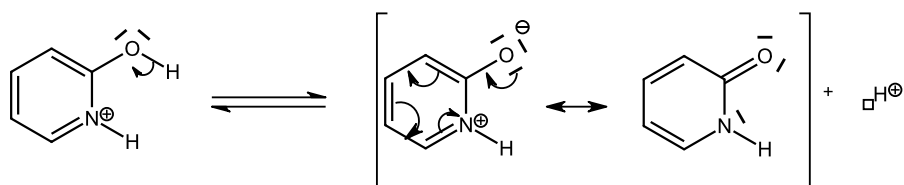


Ces interactions très favorables avec l'eau permettent d'interpréter la bonne solubilité dans l'eau de ces molécules.

18) Le mécanisme d'isomérisation de HP comporte **deux actes élémentaires** : une protonation puis une déprotonation :



Remarque : Dans la deuxième étape, la déprotonation pourrait nous conduire à écrire une formule avec charge négative sur l'atome d'oxygène, mais il faut bien remarquer que ce qu'on obtient alors n'est rien d'autre qu'une formule mésomère de la forme lactame **1b**, moins représentative de cette dernière puisque comportant une séparation de charges :



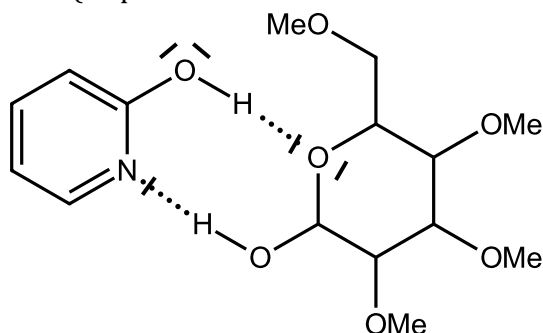
19) En phase gazeuse, les molécules ne peuvent pas être liées par liaison hydrogène. On peut donc attribuer la bande $\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$ à la vibration d'élongation de la liaison O-H « libre » (3500 à 3670 cm^{-1} selon la table), ce qui révèle la présence de la forme lactime **1a**.

La présence de la forme lactame **1b** est révélée par deux bandes caractéristiques :

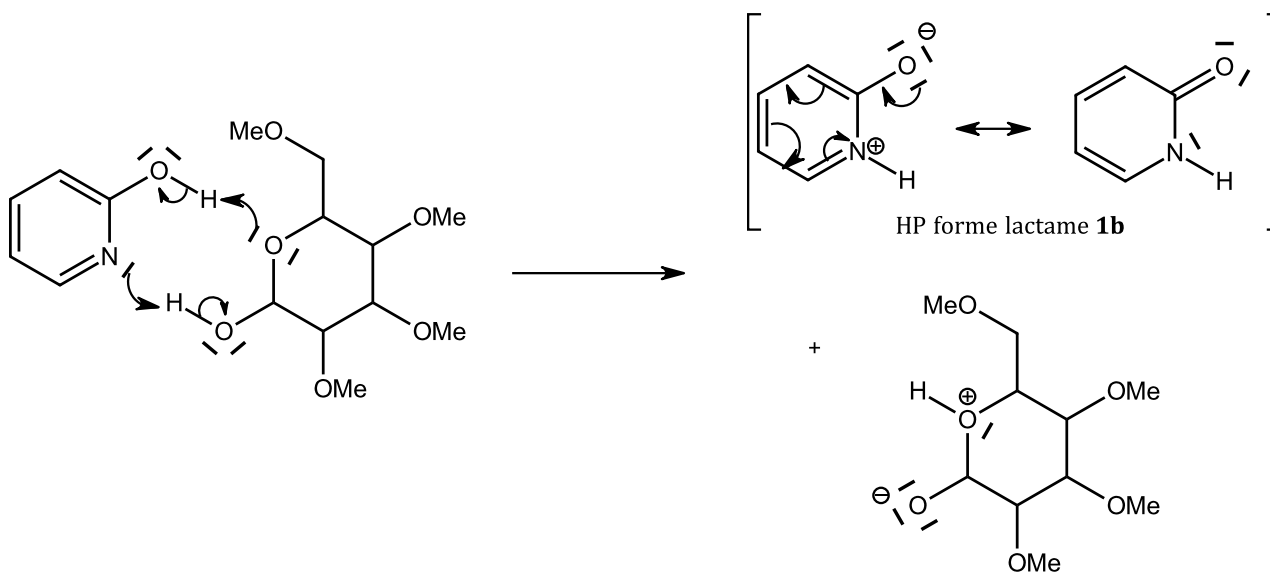
- la bande $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$, attribuée à la vibration d'élongation de la liaison N-H (3100 à 3500 cm^{-1} selon la table) ;
 - la bande $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$, attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O. La table ne donne pas d'intervalle pour la fonction lactame (amide cyclique), conjuguée ici, mais la plupart des bandes C=O mentionnées sont aux alentours de 1700 cm^{-1} . La très forte intensité de cette bande sur le spectre IR permet également de la reconnaître sans ambiguïté.

III) Activité catalytique de la 2-hydroxypyridine

20) La structure de ces deux molécules leur permet de s'associer efficacement en réalisant deux liaisons hydrogène simultanément (en pointillés sur le schéma ci-dessous) :

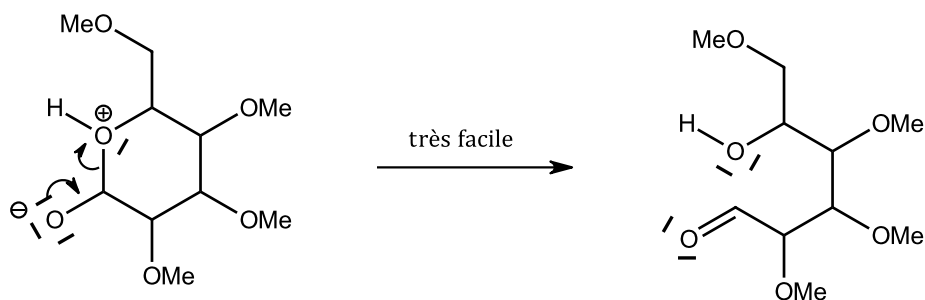


21) Dans l'association précédente, on voit que l'atome d'azote, site basique de l'HP, se retrouve accolé à un proton du groupe OH du TMG, et que le proton du groupe OH, site acide de l'HP, est accolé à un atome O du TMG : les liaisons hydrogène permettent en quelque sorte d'amorcer un double échange de protons, qui peut se dérouler **de manière concertée** (simultanée) :

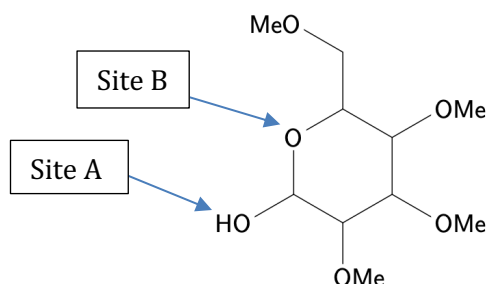


Deux protons sont ainsi transférés **en un unique acte élémentaire**, ce qui évite de voir l'apparition d'intermédiaires réactionnels ioniques. On voit en effet qu'on obtient directement la forme lactame **1b** de HP, qui est une forme tautomère relativement stable de HP (questions 17 à 19). Il n'est donc pas nécessaire de passer par l'acide ou la base conjugués de HP, particulièrement difficiles à former (question 16).

Ce double transfert de protons produit une **forme activée du TMP**, zwitterionique (à la fois anion et cation), qui s'ouvre ainsi très facilement pour **neutraliser les deux atomes d'oxygène** :



22) On note A et B les deux sites d'activation du TMP :



En comparant les trois premières colonnes du tableau 2, on voit que la simple protonation du site B par le phénol ou la déprotonation du site A par la pyridine n'apporte qu'un gain de vitesse minime par rapport à l'absence de catalyse. En revanche, en ajoutant les deux catalyseurs à la fois, le gain de vitesse est très important (k multipliée par un facteur 100 par rapport à l'absence de catalyse) : on peut supposer qu'on aboutit ainsi à la forme zwitterionique, par deux transferts de protons *successifs* sur chacun des deux sites.

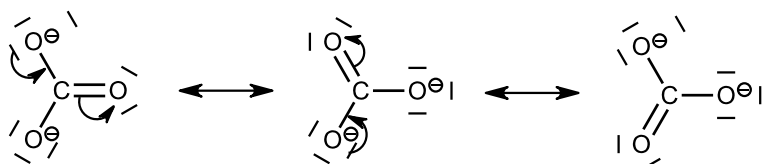
La cinquième colonne du tableau montre qu'on obtient un gain de vitesse du même ordre... mais avec une concentration 100 fois plus faible du catalyseur (HP) ! Et si on met ce dernier en même concentration (colonne 6), le gain est d'environ 3000.

Cela met en évidence expérimentalement la **très grande efficacité du catalyseur HP** pour provoquer l'ouverture de la fonction hémiacétal. Comme on l'a expliqué à la question 21, ce catalyseur permet en effet d'activer **simultanément** les sites A et B, sans passer par des intermédiaires ioniques phénolate ou pyridinium.

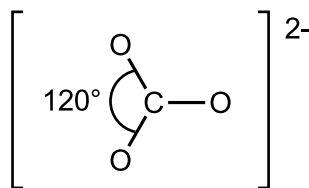
IV) Méthylation de la 2-hydroxypyridine

23) Le carbonate d'argent Ag_2CO_3 est un solide ionique constitué des ions Ag^+ et CO_3^{2-} .

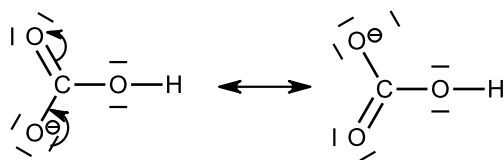
L'ion carbonate CO_3^{2-} a pour structure de Lewis :



Le type VSEPR est AX_3 . Les trois formules mésomères ci-dessus sont équivalentes ; les trois liaisons C-O sont **rigoureusement de même nature** (même longueur, même caractère répulsif). La géométrie est donc celle d'un **triangle équilatéral** :

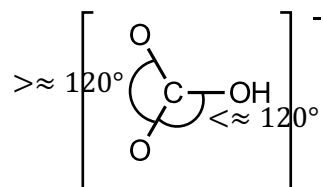


L'ion carbonate est une base ; en captant un proton sur l'un des atomes d'oxygène, on obtient l'ion hydrogencarbonate, dont la structure de Lewis est :



Le type VSEPR est toujours AX_3 , mais cette fois-ci, il n'y a que deux formules mésomères équivalentes représentatives. Les deux liaisons C-O de gauche sont identiques, hybrides entre liaison simple et liaison double, mais elles sont plus courtes et plus répulsives que la liaison entre C et OH qui est une vraie liaison simple.

La géométrie autour de l'atome de carbone est donc celle d'un **triangle isocèle** :



24) L'hexane possède un centre de symétrie dans sa conformation la plus stable :

L'hexane est apolaire : $\mu = 0$.

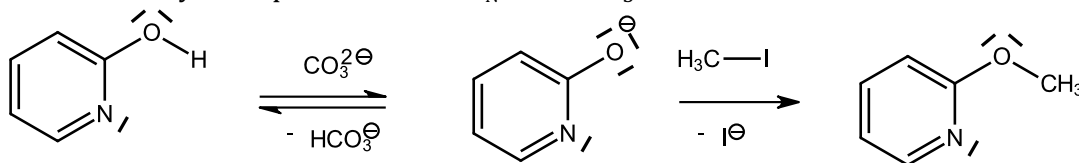
Le carbonate d'argent est **très peu soluble dans l'hexane**. Sa dissolution conduirait à la séparation des ions Ag^+ et CO_3^{2-} dans le solvant, or ceci est très peu favorable car :

- l'hexane étant apolaire, il solvate mal les ions (absence d'interaction ion-dipôle) ;
- la constante diélectrique (permittivité relative) ne vaut que $\epsilon = 1,9$, ce qui est une valeur parmi la plus faible qu'on puisse rencontrer pour un solvant. Les ions s'attirent entre eux fortement, seulement 1,9 fois moins dans l'hexane que dans le vide, ce qui n'est pas favorable à leur séparation.

25) Le sulfate de magnésium anhydre est un agent hygroscopique. Son rôle est de sécher la phase organique, c'est-à-dire retirer les traces d'eau qui y sont dissoutes.

Pour réaliser ce traitement, on place la phase organique dans un erlenmeyer, puis on ajoute une spatule de $MgSO_4$ anhydre. On agite avec des mouvements de rotation. Si le solide prend en masse et colle aux parois, c'est qu'il absorbe de l'eau. On ajoute du sel jusqu'à ce que, après agitation, il reste en suspension fine dans le solvant. On peut alors filtrer sur plissé dans un ballon bien sec pour se débarrasser de la poudre.

26) La réaction consiste en une déprotonation de la fonction phénol de HP par l'ion carbonate CO_3^{2-} , puis à une méthylation par mécanisme S_N2 avec CH_3I :



Note : Il s'agit d'une synthèse des éthers de Williamson.

La quantité des réactifs étant respectivement 2,1 mmol pour HP, 2,1 mmol pour CO_3^{2-} et $\frac{\rho V}{M} = 32$ mmol pour CH_3I , et la stœchiométrie étant de 1:1 pour les deux réactions, on voit que l'iodométhane est en très large excès. La quantité maximale théorique de la 2-méthoxypyridine est donc : $n_{max} = 2,1$ mmol.

Or on n'en obtient finalement que 0,4 mmol, d'où le rendement :

$$r = \frac{0,4}{2,1} = 19\%$$

Ce rendement est plutôt faible, sans doute à cause de la première étape qui n'est pas favorable, à cause de la faible acidité de HP ainsi que de la faible solubilité du carbonate d'argent dans l'hexane.

V) Étude cinétique d'une substitution nucléophile catalysée par la 2-hydroxypyridine

27) D'après les deux mécanismes, se déroulant simultanément, on a :

$$v = \frac{d[6]}{dt} = v_2 + v_3 = k_2[\text{IR}] + k_3[\text{IR}][\text{HP}] = (k_2 + k_3[\text{HP}])[\text{IR}]$$

Or **IR** est un intermédiaire très réactif, on peut donc lui appliquer l'Approximation de l'État Quasi Stationnaire (AEQS) : sa concentration restant toujours négligeable devant celle des réactifs ou produits, on peut supposer qu'après une courte durée d'induction, il est créé et détruit sensiblement à la même vitesse.

Or, d'après le mécanisme :

$$\frac{d[\text{IR}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 - v_3$$

L'AEQS permet donc d'écrire :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2 + v_3$$

$$k_1[\mathbf{3}][\text{HP}] \approx k_{-1}[\text{IR}] + k_2[\text{IR}] + k_3[\text{IR}][\text{HP}]$$

On en déduit :

$$[\text{IR}] \approx \frac{k_1[\mathbf{3}][\text{HP}]}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{HP}]}$$

Finalement :

$$v = \frac{d[6]}{dt} = (k_2 + k_3[\text{HP}])[\text{IR}] = \frac{(k_2 + k_3[\text{HP}])k_1[\mathbf{3}][\text{HP}]}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{HP}]} = \left(\frac{k_1}{\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]} + 1} \right) [\mathbf{3}][\text{HP}]$$

La loi de vitesse attendue pour ces deux mécanismes de déroulant simultanément est donc :

$$v = k_{app} \cdot [\mathbf{3}] \cdot [\text{HP}],$$

avec $k_{app} = \frac{k_1}{\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]} + 1}$

28) Si $\frac{k_{-1}}{(k_2 + k_3[\text{HP}])} \ll 1$, alors : $k_{app} \approx k_1$

La loi de vitesse devient alors : $v = k_1 \cdot [\mathbf{3}] \cdot [\text{HP}] = v_1$. La concentration du catalyseur ne joue aucun rôle dans ce cas. L'étape cinétiquement déterminante est la formation de **IR**.

29) Si $\frac{k_{-1}}{(k_2 + k_3[\text{HP}])} \gg 1$, alors $k_{app} \approx \frac{k_1}{\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]}} = \frac{k_1}{k_{-1}} (k_2 + k_3[\text{HP}])$

Dans ce cas, le catalyseur est efficace, puisque lorsque sa concentration augmente, la constante cinétique k_{app} augmente, selon la loi affine :

$$k_{app} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} + \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} \cdot [\text{HP}]$$

On peut vérifier expérimentalement qu'on est bien dans cette situation en mesurant k_{app} par des études cinétiques pour différentes valeurs de $[\text{HP}]$, puis en traçant le graphe des valeurs de k_{app} en fonction de $[\text{HP}]$. On doit obtenir des points alignés. Une régression linéaire donne alors accès au coefficient directeur $a = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}}$ et à l'ordonnée à l'origine $b = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$.

Le rapport $\frac{k_3}{k_2}$ peut alors se calculer en faisant le rapport de ces deux valeurs : $\frac{k_3}{k_2} = \frac{a}{b}$.