

COMPOSITION DE CHIMIE – B – (U) (Durée : 6 heures)

L'utilisation des calculatrices est autorisée pour cette épreuve.

Le sujet comprend 20 pages numérotées de 1 à 20.

★ ★ ★

Les parties 1, 2 et 3 sont indépendantes. Si vous remarquez une erreur dans l'énoncé, expliquez pourquoi vous pensez qu'il s'agit d'une erreur et poursuivez la rédaction de votre réponse. Une indication du poids relatif de chaque partie dans le barème total est donnée à la suite de leur titre.

1 Première partie : Moteur moléculaire (Environ 40 % du total des points)

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des mécanismes réactionnels ; les formules utilisées dans les réponses aux questions de cette partie portant un astérisque () après le numéro devront obligatoirement être des formules de LEWIS et faire apparaître les doublets non liants, les lacunes électroniques et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu.*

Inspirés par les machines biologiques et leurs analogues macroscopiques, les chimistes ont développé une variété de machines moléculaires. Pour leurs travaux pionniers dans ce domaine, Jean-Pierre SAUVAGE, Sir James Fraser STODDART et Bernard L. FERINGA ont reçu le prix NOBEL de Chimie en 2016.

Cette partie traite de la synthèse d'un moteur moléculaire (**1**, FIGURE 1(a)) qui a été étudié à l'échelle de la molécule unique et dont le sens de rotation peut être contrôlé à volonté grâce aux électrons délivrés par la pointe d'un microscope à effet tunnel (*Nature Nanotech.* **2013**, 8, 46-51, FIGURE 1(b)). Ce nano-moteur est composé de trois parties. La première constitue le stator du moteur qui permet de l'accrocher à une surface d'or. Au bout de celui-ci, se trouve un atome métallique de ruthénium qui joue le rôle de rotule sur laquelle vient se fixer le rotor moléculaire. Ce dernier est constitué de cinq pales dont une a été volontairement raccourcie pour suivre le sens de rotation du rotor.

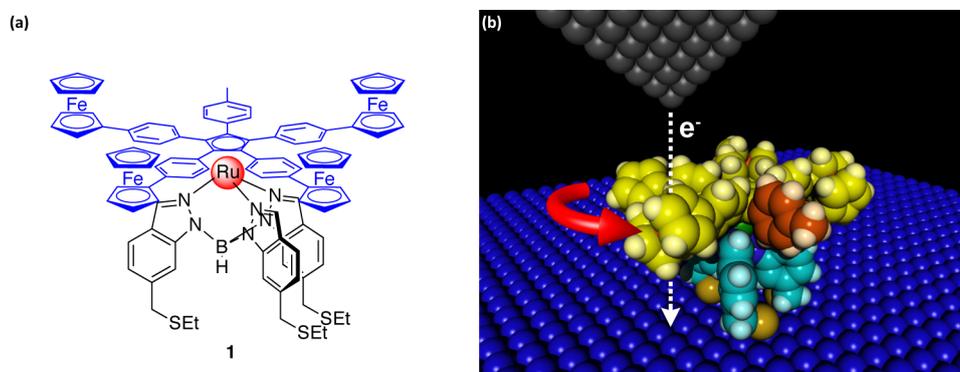


FIGURE 1 – (a) Structure du moteur moléculaire **1** ; (b) Représentation en trois dimensions du moteur moléculaire déposé sur une surface d'or et étudié par microscopie à effet tunnel.

1.1 Synthèse du rotor

La réaction de la 1,3-di(4-bromophényl)propan-2-one **2** avec le 4,4'-dibromobenzile **3** par chauffage à reflux dans l'éthanol en présence d'hydroxyde de potassium donne la cyclopentadiénone tétrabromée **4** avec un rendement de 70 % après recristallisation dans l'éthanol (FIGURE 2). Le spectre infra-rouge de **4** présente des bandes caractéristiques à 1703 et 1463 cm^{-1} .

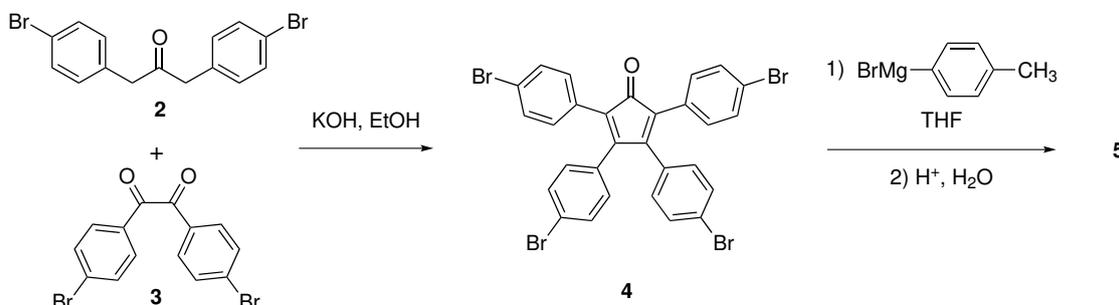


FIGURE 2

Q. 1. Indiquer quels sont les hydrogènes acides dans **2**. Comment peut-on expliquer que l'hydroxyde de potassium est une base adaptée?

Q. 2. * Proposer un mécanisme pour la formation de **4**.

Q. 3. Quelle quantité de KOH est *a priori* nécessaire? Quel autre composé aurait-on pu utiliser?

Q. 4. Interpréter les bandes caractéristiques observées sur le spectre infrarouge du composé **4**.

Du bromure de *p*-tolylmagnésium est ensuite mis à réagir avec **4** dans le tétrahydrofurane (THF) et donne après hydrolyse le composé **5** qui est purifié par chromatographie sur colonne de silice (FIGURE 2). Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton de **5** dans le dichlorométhane deutéré est le suivant :

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz) : δ (ppm) : 7,45 (d, 2H, J = 8,1 Hz) ; 7,36 (d, 4H, J = 8,5 Hz) ; 7,22 (d, 4H, J = 8,6 Hz) ; 7,15 (d, 2H, J = 8,1 Hz) ; 6,94 (d, 4H, J = 8,6 Hz) ; 6,90 (d, 4H, J = 8,5 Hz) ; 2,59 (s, 1H) ; 2,33 (s, 3H).

Le spectre infrarouge présente une bande large caractéristique à 3500 cm^{-1} .

Q. 5. Proposer des réactifs et un montage expérimental pour la préparation du bromure de *p*-tolylmagnésium.

Q. 6. Donner la structure de **5** en attribuant les signaux obtenus par RMN ainsi que la bande caractéristique observée en infrarouge.

Q. 7. Comment peut-on justifier la régiosélectivité de la réaction?

Q. 8. * Proposer un mécanisme pour la formation de **5**.

Afin de déterminer les conditions de purification par chromatographie sur colonne, une chromatographie sur couche mince (CCM) est réalisée.

Q. 9. Quel est l'ordre d'élution de **4** et **5** dans le dichlorométhane? Justifier.

La réaction de **5** avec l'acide bromhydrique HBr dans l'acide acétique permet d'obtenir un mélange de trois régioisomères (**6**, **6'**, **6''**) (FIGURE 3).

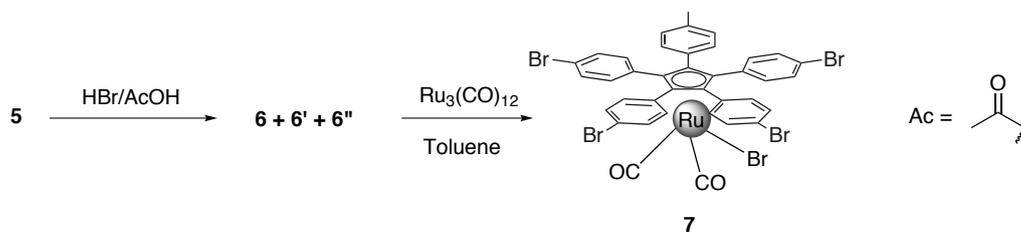


FIGURE 3

Q. 10. Donner la structure des trois régioisomères observés.

Le spectre de RMN ^1H du mélange présente entre 2,2 et 2,4 ppm trois singulets d'intensité relative 1 : 2 : 2.

Q. 11. À quels protons correspondent ces signaux ? En déduire la proportion relative de chacun des trois régioisomères.

Q. 12. * Proposer un mécanisme justifiant l'obtention de ces trois régioisomères et de leurs proportions.

Le chauffage à reflux dans le toluène du mélange des trois régioisomères de **6** avec du dodécacarbonyle de triruthénium $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ donne le rotor **7** avec un rendement de 43 % après purification par chromatographie sur colonne de silice (FIGURE 3).

Q. 13. Quelle est la variation du degré d'oxydation du ruthénium entre $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et le complexe **7** ? En déduire le type de réaction élémentaire qui a eu lieu lors de la complexation.

Q. 14. Pourquoi un seul produit est-il obtenu ?

1.2 Synthèse du stator

Le début de la synthèse du stator **14** est présentée FIGURE 4 et commence par la transformation de l'acide 3-amino-4-méthylbenzoïque **8** en 3-amino-4-méthylbenzoate d'éthyle **9**.

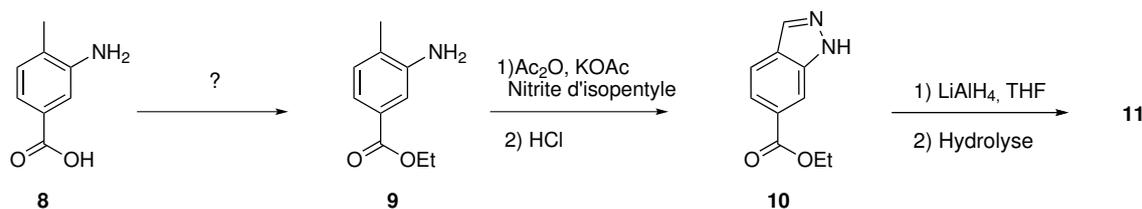


FIGURE 4

Q. 15. Proposer des conditions réactionnelles pour l'obtention de **9** à partir de **8**.

Q. 16. * Proposer un mécanisme réactionnel correspondant aux conditions proposées pour la formation de **9**.

La formation du cycle indazole est réalisée en utilisant la procédure de JACOBSEN, détaillée FIGURE 5. La réaction de **9** avec le nitrite d'isopentyle en présence d'acétate de potassium et d'anhydride acétique dans le toluène au reflux conduit à l'indazole-6-carboxylate d'éthyle **10**. La synthèse du cycle indazole passe par trois intermédiaires. Dans un premier temps la fonction

amine réagit avec l'anhydride acétique formant un intermédiaire **Int1**. Puis la réaction avec le nitrite d'isopentyle donne le diazonium intermédiaire **Int2**. Un réarrangement conduit à **Int3**, qui se cyclise pour donner **10**.

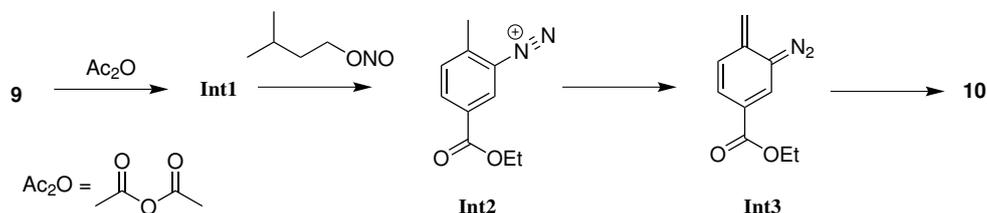


FIGURE 5

Q. 17. * Donner la structure de **Int1** et son mécanisme de formation.

Q. 18. Donner la structure de LEWIS du nitrite d'isopentyle et montrer qu'il peut être considéré comme une source d'ion nitrosonium NO^+ .

Q. 19. * Proposer un mécanisme pour la formation de **Int2** à partir de **Int1** avec NO^+ sachant qu'une étape de transfert d'un groupement acyle (Ac) est observée.

Q. 20. * Proposer un mécanisme pour l'étape de cyclisation **Int3** \longrightarrow **10**.

L'indazole **10** est ensuite mis à réagir avec un excès de tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4 dans le THF donnant après hydrolyse le composé **11**.

Q. 21. Donner la structure de **11**.

Q. 22. Combien d'équivalents de LiAlH_4 sont théoriquement nécessaires pour obtenir **11**? Pourquoi quatre équivalents molaires sont utilisés ici?

Q. 23. Proposer des conditions pour l'étape d'hydrolyse. Donner l'équation de réaction pour la formation de **11** à partir de **10**.

Le composé **11** est mis à réagir avec de l'acide bromhydrique HBr dans l'acide acétique pour donner **12** qui est ensuite mis à réagir avec de l'éthanethiol en présence de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) dans le DMF, comme indiqué FIGURE 6.

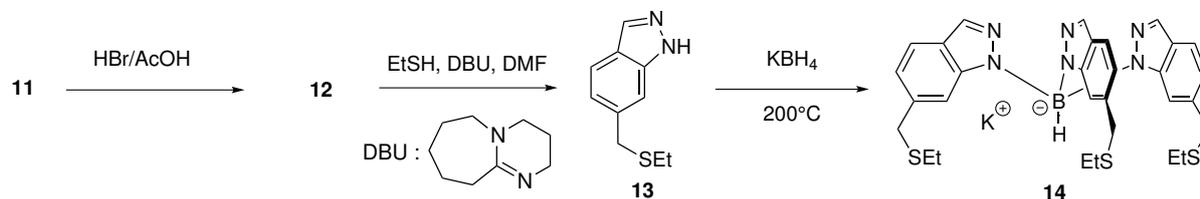


FIGURE 6

Q. 24. * Donner la structure de **12** et son mécanisme de formation.

Q. 25. * Quel est le rôle du DBU? Proposer un mécanisme de formation de **13**.

Le ligand scorpionate **14** est finalement obtenu par chauffage à $200\text{ }^\circ\text{C}$ sans solvant de trois équivalents molaires de **13** pour un de KBH_4 .

Q. 26. Quel produit secondaire est également obtenu ? Donner l'équation de réaction de la formation de **14**.

Q. 27. Comment pourrait-on suivre simplement l'avancement de la réaction ?

1.3 Synthèse du moteur

Dans une première étape, le complexe **7** est chauffé dans l'acétonitrile à 100 °C dans un tube scellé sous irradiation micro-ondes avec le ligand **14** pendant 10 min. Après purification, le complexe **15** est obtenu.

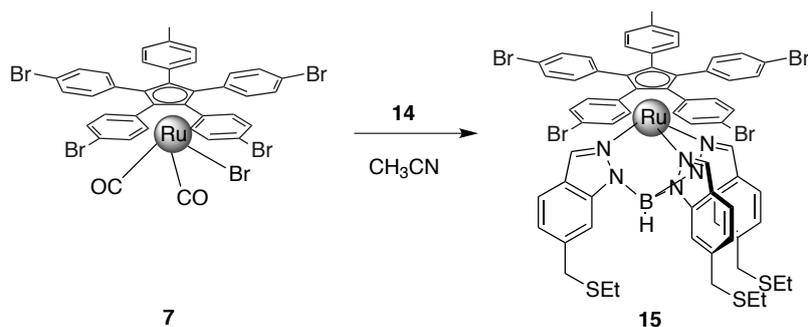


FIGURE 7

Q. 28. Donner l'équation de la réaction de formation de **15**.

Q. 29. La réaction est-elle favorisée entropiquement ? Justifier. En déduire le signe de l'entropie molaire standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.

Q. 30. Quelle est la variation du degré d'oxydation du ruthénium entre les complexes **7** et **15** ?

La dernière étape menant au moteur moléculaire **1** consiste en un quadruple couplage de SUZUKI entre **15** et l'acide ferrocène boronique (FIGURE 8).

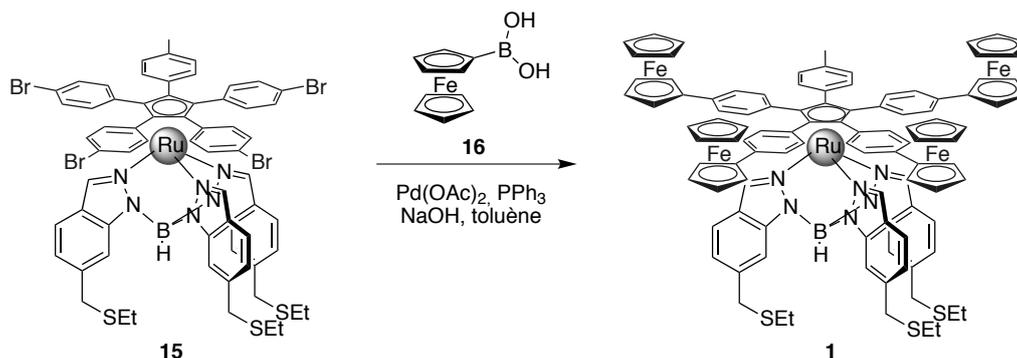


FIGURE 8

Le mode opératoire du couplage final de SUZUKI est le suivant :

*Dans un ballon, le complexe **15** (20 μmol), l'acide ferrocèneboronique **16** (400 μmol), de l'acétate de palladium $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 μmol) et de la triphénylphosphine PPh_3 (30 μmol) sont placés sous argon. 2 mL de toluène distillé et 800 μL d'une solution aqueuse de NaOH à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont ajoutés et le mélange agité vigoureusement à 100 °C pendant 12 heures. Le solvant est évaporé et le produit purifié par chromatographie sur colonne. Le moteur **1** est ainsi obtenu avec 52 % de rendement.*

Un cycle catalytique simplifié du couplage de SUZUKI entre un composé aromatique bromé (noté Ar-Br) et un acide boronique (noté R-B(OH)₂) est présenté FIGURE 9 (on notera L = PPh₃).

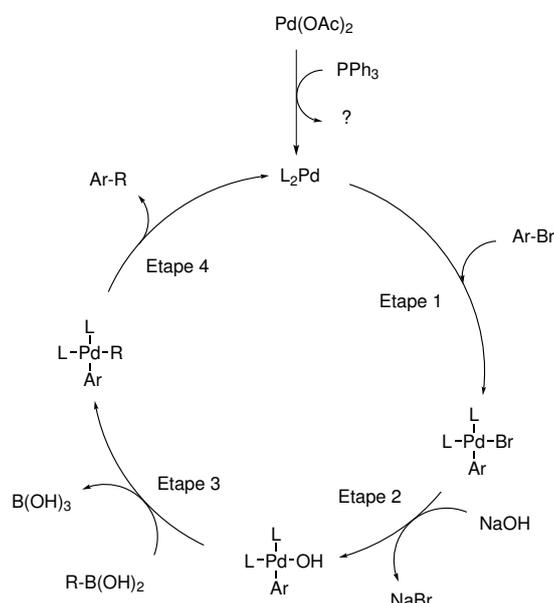


FIGURE 9 – Cycle catalytique du couplage de SUZUKI entre un composé aromatique bromé (noté Ar-Br) et un acide boronique (noté R-B(OH)₂).

L'espèce active dans le cycle catalytique est du palladium au degré d'oxydation 0.

Q. 31. Proposer une équation de réaction équilibrée pour sa formation *in situ* à partir de l'acétate de palladium.

Q. 32. Pourquoi la réaction est-elle effectuée sous une atmosphère d'argon et sous agitation vigoureuse ?

Q. 33. Identifier les différentes étapes du cycle catalytique.

Q. 34. Justifier les quantités de réactifs utilisées.

Le moteur **1** a tout d'abord été étudié en solution par RMN, et un extrait du spectre à 298 K est présenté FIGURE 10.

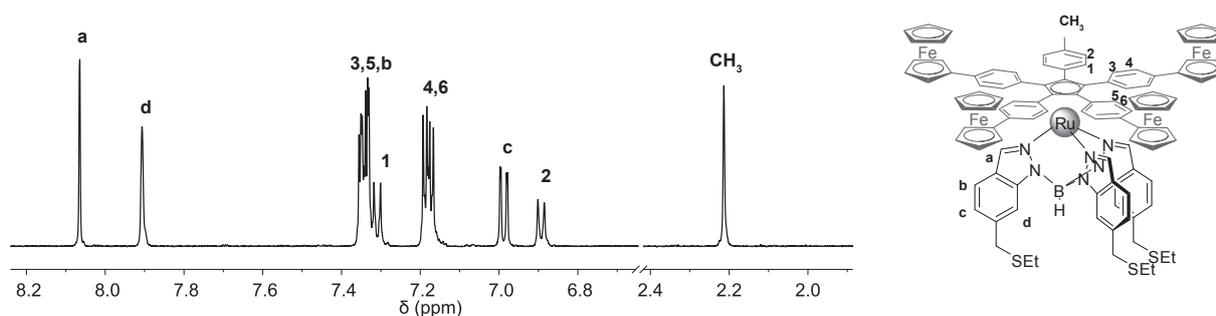


FIGURE 10 – Extrait du spectre de RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz, 298 K) de **1**.

Le temps d'acquisition d'un spectre de RMN ^1H est de l'ordre de la seconde.

Q. 35. Que peut-on en déduire sur la période de rotation du rotor par rapport au stator à 298 K ? Que peut-on attendre comme évolution du spectre de RMN ^1H à très basse température ?

Le moteur **1** a ensuite été déposé sur une surface d'or et imagé par microscopie à effet tunnel (STM). Le STM permet d'imager des molécules uniques avec une résolution atomique en balayant la surface à l'aide d'une pointe. L'enregistrement d'une image prend environ une minute. La FIGURE 11 présente l'image obtenue pour une même molécule unique à 77 et 4 K. Des études complémentaires ont montré que la molécule **1** est ancrée sur la surface par physisorption des trois groupements thio-éther du stator ce qui permet au rotor d'être positionné au dessus de la surface.

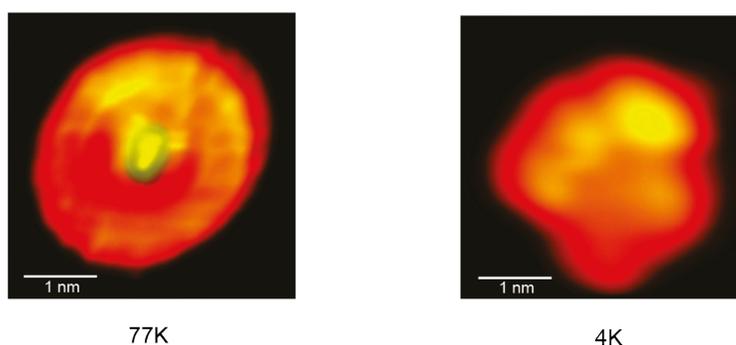


FIGURE 11 – Imagerie du moteur **1** déposé sur une surface d'or par microscopie à effet tunnel à 77 K et 4 K.

Q. 36. Proposer une interprétation sur la différence d'aspect des images STM en fonction de la température. Que peut-on en déduire sur la barrière de rotation du rotor par rapport au stator ?

Le courant électrique passant entre la pointe et la surface a ensuite été utilisé pour contrôler la rotation du rotor. En positionnant la pointe au dessus du groupement manquant, une rotation dans le sens horaire a été observée. Le profil de la courbe d'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation a été calculé pour un rotor avec quatre groupements ferrocényl et pour celui symétrique avec cinq groupements ferrocényl (FIGURE 12).

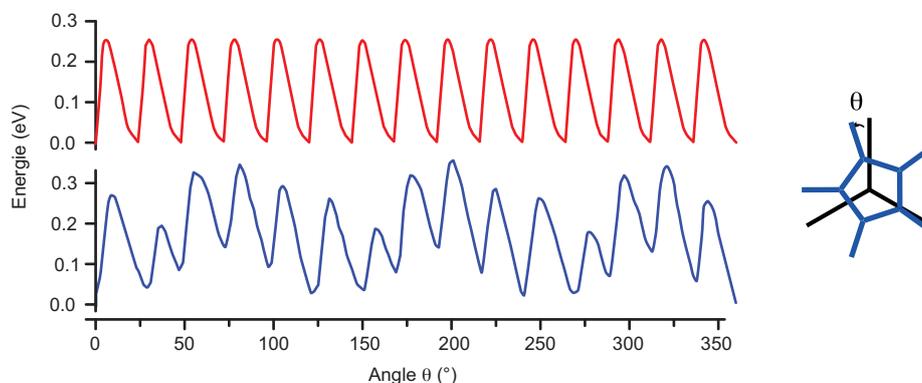


FIGURE 12 – Profils d'énergie potentielle calculés pour **1** (bas, bleu) et son analogue avec un rotor avec cinq groupements ferrocényl (haut, rouge).

Q. 37. Justifier le nombre de minima d'énergie et de valeurs de barrières de rotation pour les deux composés.

Q. 38. Proposer une hypothèse sur l'origine de l'unidirectionnalité de la rotation dans le cas du rotor avec quatre groupements ferrocényl.

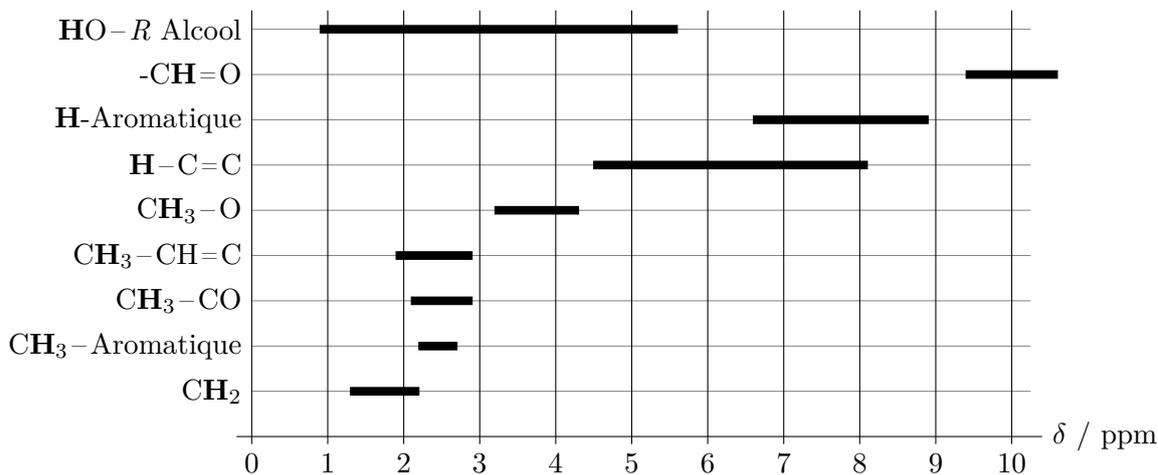
Annexe

Données spectroscopiques

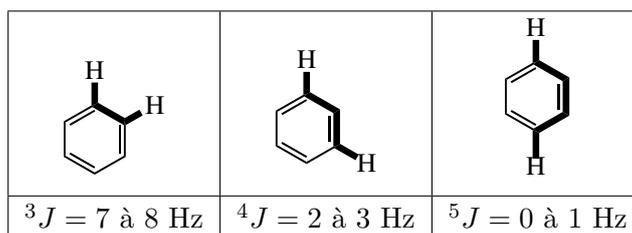
Sélection de bandes d'absorption IR (vibrations d'élongation) :

Type de liaison	σ / cm^{-1}
O-H alcool	3200-3700
O-H acide carboxylique	2500-3200
C-H (H aromatique)	3000-3100
C-H (H aliphatique)	2800-3000
C=O (ester)	1700-1750
C=O (aldéhyde et cétone)	1650-1730
	(abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison)
C=O (acide carboxylique)	1680-1710
C=C (cycle aromatique)	1450-1600
C-O (alcools)	1000-1250

Sélection de déplacements chimiques en RMN ^1H par rapport au tétraméthylsilane :



Sélection de constantes de couplage J en RMN ^1H :



2 Deuxième partie : Étude de la réactivité de systèmes biologiques par catalyse redox (Environ 25 % du total des points)

De nombreuses protéines catalysant des réactions d'oxydo-réduction sont impliquées dans des processus biochimiques fondamentaux comme la respiration ou la photosynthèse. Cependant, l'étude des propriétés redox de ces objets complexes est difficile car le transfert d'électron direct entre une protéine donnée et une électrode peut être extrêmement lent. Ceci rend impossible la mesure directe d'une courbe courant-potentiel caractérisant le couple redox étudié. Cette difficulté peut être surmontée en utilisant la catalyse redox qui introduit un second système redox servant de médiateur.

Cette partie s'intéresse à la caractérisation des propriétés redox de la protéine *centrine humaine* qui est impliquée dans les mécanismes de division cellulaire et possède une activité antioxydante. On notera le couple redox de cette protéine $\text{Prot}^+/\text{Prot}$. Le système médiateur choisi pour la catalyse redox est le couple $\text{Os}(\text{bipyridine})_3^{3+} / \text{Os}(\text{bipyridine})_3^{2+}$ (noté $\text{M}_{\text{ox}}/\text{M}_{\text{red}}$), de potentiel standard E_M° . Les structures de ces systèmes sont représentées sur la FIGURE 13.

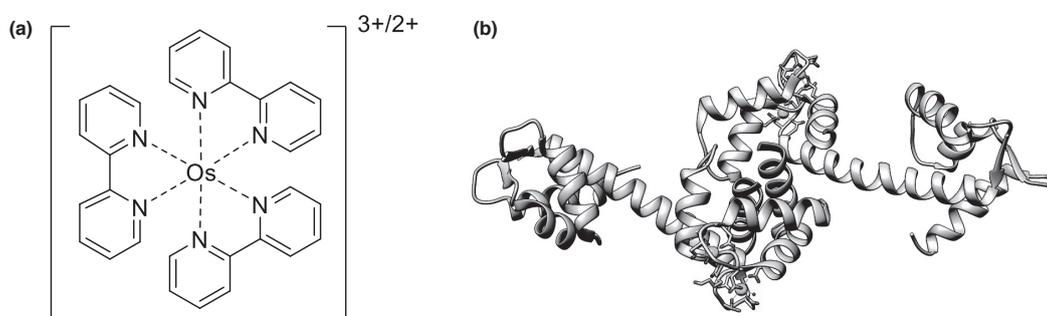


FIGURE 13 – (a) Structure du complexe médiateur $\text{Os}(\text{bipyridine})_3^{3+}/\text{Os}(\text{bipyridine})_3^{2+}$; (b) Représentation schématique de la structure de la protéine *centrine humaine*.

Données et conditions de l'étude

On se place dans toute cette partie dans des conditions stationnaires. On admet qu'il est possible de raisonner à une seule dimension sans perte de généralité, en ne considérant que la distance x à l'électrode, avec $x = 0$ correspondant à la surface de l'électrode (voir FIGURE 14). La couche de diffusion désigne la zone d'épaisseur δ_{diff} au voisinage de l'électrode où les concentrations diffèrent de celles dans le reste de la solution. On désigne par D_X et $J_X(x)$ le coefficient de diffusion et le flux en x de l'espèce X (où X peut être M_{red} , M_{ox} , Prot ou Prot^+). On note T la température et S la surface de l'électrode.

Suivant la convention usuelle, les courants d'oxydation sont positifs et tous les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

- $S = 1 \text{ mm}^2$
- $D_{\text{M}_{\text{red}}} = D_{\text{M}_{\text{ox}}} = D_{\text{Prot}} = D_{\text{Prot}^+} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (sauf aux questions 56-57)
- $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- $T = 298 \text{ K}$
- $E^\circ(\text{M}_{\text{ox}}/\text{M}_{\text{red}}) = E_M^\circ = 0,62 \text{ V}$

Tous les coefficients d'activité seront pris égaux à 1.

2.1 Étude du médiateur seul

On se concentre dans cette sous-partie sur les propriétés du médiateur au voisinage de l'électrode, en l'absence de protéine. L'objectif de cette sous-partie est de relier le potentiel de l'électrode au courant qui la traverse, ainsi que de déterminer les flux des espèces M_{red} et M_{ox} à proximité de l'électrode. On se placera dans le cas du transfert uniélectronique indiqué sur la FIGURE 14.

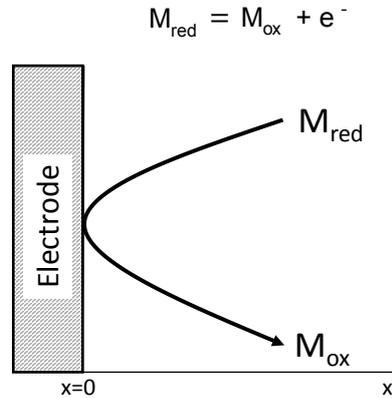


FIGURE 14 – Représentation schématique de l'oxydation de M_{red} sur l'électrode.

On prépare une solution aqueuse de nitrate de potassium KNO_3 de concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à laquelle on ajoute une quantité de médiateur sous forme réduite conduisant à une concentration $[M_{\text{red}}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Aucun médiateur oxydé n'est introduit. On note $[M_{\text{ox}}]_S$, $[M_{\text{red}}]_S$ les concentrations de M_{ox} et M_{red} en solution loin de l'électrode, et $[M_{\text{ox}}]_{el}$, $[M_{\text{red}}]_{el}$ les concentrations de M_{ox} et M_{red} à la surface de l'électrode. On mesure la courbe courant-potentielle du système considéré sur une première électrode pour laquelle le système $M_{\text{ox}}/M_{\text{red}}$ est rapide. Le résultat est représenté à la FIGURE 15.

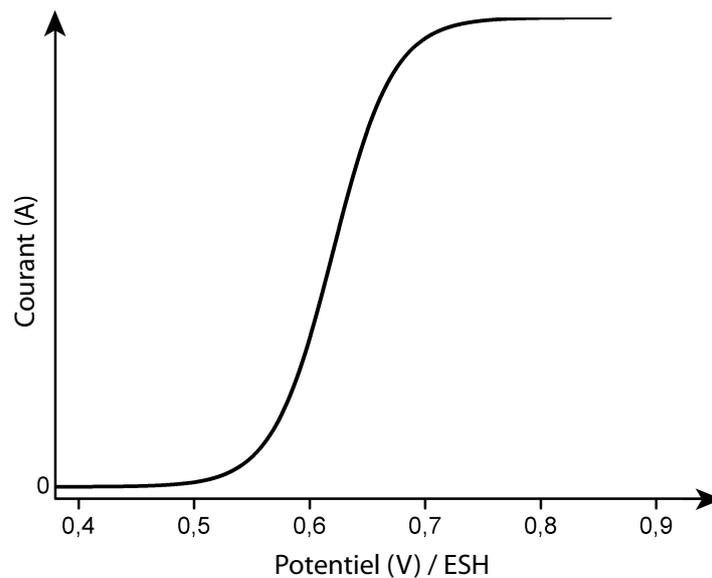


FIGURE 15 – Courbe courant-potentielle d'une solution contenant M_{red} à la concentration $[M_{\text{red}}] = 2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q. 39. Comment procéder expérimentalement pour tracer des courbes courant-potentiel stationnaires ? Donner une explication précise mais concise (environ 5 lignes) et un schéma du montage utilisé.

Q. 40. Justifier la forme de la courbe et décrire ses différentes parties. *On expliquera pourquoi le courant ne devient significatif qu'au voisinage du potentiel standard du couple M_{ox}/M_{red} . On précisera l'origine du palier observé aux potentiels les plus élevés.*

Q. 41. Reproduire la FIGURE 15 et tracer en veillant à bien la distinguer la courbe courant-potentiel de la même solution avec une deuxième électrode sur laquelle le système M_{ox}/M_{red} est lent.

Q. 42. Citer les différents modes de transport de la matière à prendre en compte dans une expérience d'électrochimie. Préciser l'utilité de KNO_3 , aussi appelé électrolyte support.

Q. 43. Expliquer en quelques lignes et à l'aide d'un schéma le fonctionnement de l'électrode standard à hydrogène (ESH). Citer une autre électrode de référence couramment utilisée en électrochimie.

Dans la suite, on se place dans le cadre simplifié du modèle de NERNST qui considère que la solution est homogène au-delà de la distance δ_{diff} et que pour des distances $0 \leq x \leq \delta_{diff}$ seule la diffusion intervient ; celle-ci peut être prise en compte à l'aide de la loi de FICK. On rappelle que celle-ci relie le flux J_X d'une espèce X au gradient de sa concentration, $J_X(x) = -D_X \frac{\partial [X]}{\partial x}$.

Q. 44. Justifier que dans le modèle de NERNST les profils de concentration selon la distance à l'électrode sont des portions de droites.

Q. 45. Tracer les profils de concentration de M_{ox} et M_{red} en fonction de x lorsque le potentiel est de 0,80 V, en distinguant clairement les deux espèces.

La vitesse v de la réaction électrochimique est :

$$v = -\frac{I}{F \times S} = J_{M_{red}}(x = 0) .$$

Q. 46. Indiquer quelle relation est vérifiée entre les flux de M_{red} et de M_{ox} en justifiant son origine. En déduire une relation entre $[M_{red}]_S$, $[M_{red}]_{el}$ et $[M_{ox}]_{el}$.

Le courant limite d'oxydation $I^{l,ox}$ est donné par :

$$I^{l,ox} = \frac{F \times S \times D_{M_{red}} [M_{red}]_S}{\delta_{diff}} .$$

Q. 47. Déterminer la valeur numérique du courant limite d'oxydation pour une couche de diffusion d'épaisseur $\delta_{diff} = 5 \mu m$. Déterminer le courant limite de réduction $I^{l,red}$ dans ces mêmes conditions.

On se place maintenant à un potentiel de 0,67 V. On rappelle que le système M_{ox}/M_{red} est rapide sur l'électrode utilisée (la loi de NERNST est vérifiée en $x = 0$).

Q. 48. Calculer la valeur du rapport $[M_{ox}]_{el} / [M_{red}]_{el}$ à $E = 0,67$ V. En déduire les valeurs des concentrations $[M_{ox}]_{el}$ et $[M_{red}]_{el}$ à ce potentiel.

Q. 49. Calculer le courant au potentiel $E = 0,67$ V.

2.2 Étude de la catalyse redox

Après avoir relié le courant au potentiel d'électrode pour le médiateur seul dans la sous-partie précédente, cette sous-partie s'intéresse au processus de catalyse redox en présence de la protéine et du médiateur, représenté à la FIGURE 16.

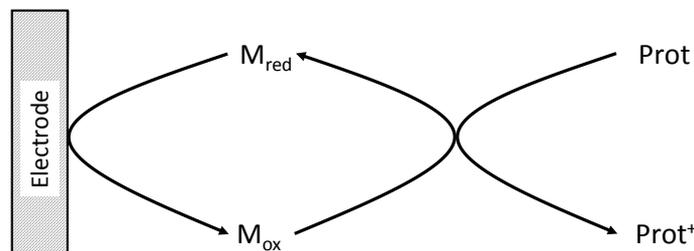
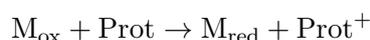


FIGURE 16 – Schéma de principe de la catalyse redox.

La réaction entre la protéine et le médiateur



est considérée comme quantitative et instantanée par rapport aux autres processus. L'oxydation directe de Prot à l'électrode peut être négligée car sa cinétique est extrêmement lente. Au contraire, le couple $M_{\text{ox}}/M_{\text{red}}$ est un système rapide.

On prépare une solution contenant M_{red} à la concentration $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et Prot à la concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ni Prot^+ ni M_{ox} ne sont introduits en solution.

On s'intéresse aux concentrations locales des différentes espèces en solution. On rappelle que comme dans la sous-partie précédente, les concentrations ne dépendent que de la distance x à l'électrode. La FIGURE 17 présente les profils de concentration des quatre espèces impliquées dans la catalyse redox pour un potentiel d'électrode correspondant au palier d'oxydation. La zone $0 \leq x \leq \delta_R$ est la couche de réaction. On cherche à comprendre ces profils.

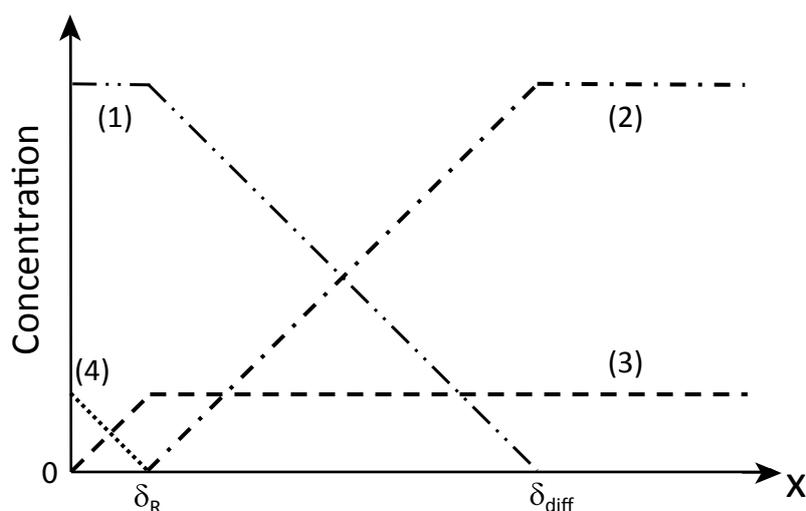


FIGURE 17 – Profils de concentration de M_{red} , M_{ox} , Prot et Prot^+ selon la distance x à l'électrode.

Q. 50. Attribuer à chaque courbe de la FIGURE 17 l'espèce chimique correspondante.

- Q. 51.** Justifier l'évolution des profils de concentration de Prot^+ et Prot .
- Q. 52.** Relier les flux de M_{red} et M_{ox} lorsque x tend vers δ_R par valeurs inférieures à ceux de Prot et Prot^+ lorsque x tend vers δ_R par valeurs supérieures. Justifier les relations trouvées.
- Q. 53.** En déduire une relation permettant de déterminer la position de δ_R par rapport à δ_{diff} .
- Q. 54.** Comparer le courant limite d'oxydation dans le système avec médiateur et protéine à celui déterminé à la question 47 en présence du médiateur seul (*Cette question peut être traitée qualitativement sans avoir abordé la question 53*).
- Q. 55.** Déterminer la valeur numérique du courant limite d'oxydation $I^{l,ox}$ lorsque $\delta_{\text{diff}} = 5 \mu\text{m}$. Justifier le terme de « catalyse redox » qui qualifie de tels processus.
- Q. 56.** En pratique, le coefficient de diffusion des protéines est beaucoup plus faible que celui du médiateur redox. Justifier cette différence dans le cas de la *centrine humaine* et du complexe $\text{Os}(\text{bipy})_3^{2+}$.
- Q. 57.** Préciser comment seront modifiés la position de δ_R et le courant limite d'oxydation $I^{l,ox}$. Déterminer les valeurs numériques de δ_R et $I^{l,ox}$ et tracer les profils de concentration dans le cas où $D_{\text{Prot}} = D_{\text{Prot}^+} = 0,1$, $D_{M_{\text{red}}} = 0,1$, $D_{M_{\text{ox}}}$.
- Q. 58.** On souhaite construire un biocapteur électrochimique permettant de détecter la *centrine humaine* dans le milieu cellulaire, en présence de nombreuses autres espèces redox. Identifier les problèmes auxquels va se heurter le système proposé ci-dessus, et proposer des solutions pour les résoudre (*une réponse d'une dizaine de lignes est attendue*).

3 Troisième partie : Étude d'une cellule photovoltaïque à colorant (Environ 35 % du total des points)

Les panneaux photovoltaïques actuellement commercialisés utilisent majoritairement une technologie à base de silicium, qui joue le rôle de matériau semi-conducteur. Ces panneaux présentent un bon rendement mais leur fabrication requiert une quantité d'énergie très importante.

Une alternative consiste à utiliser des cellules à colorants, découvertes et développées par l'équipe de Michaël GRÄTZEL (EPFL, Lausanne). Ces cellules photovoltaïques sont fondées sur une approche s'inspirant très fortement de la photosynthèse. Un schéma simplifié de leur constitution est présenté FIGURE 18.

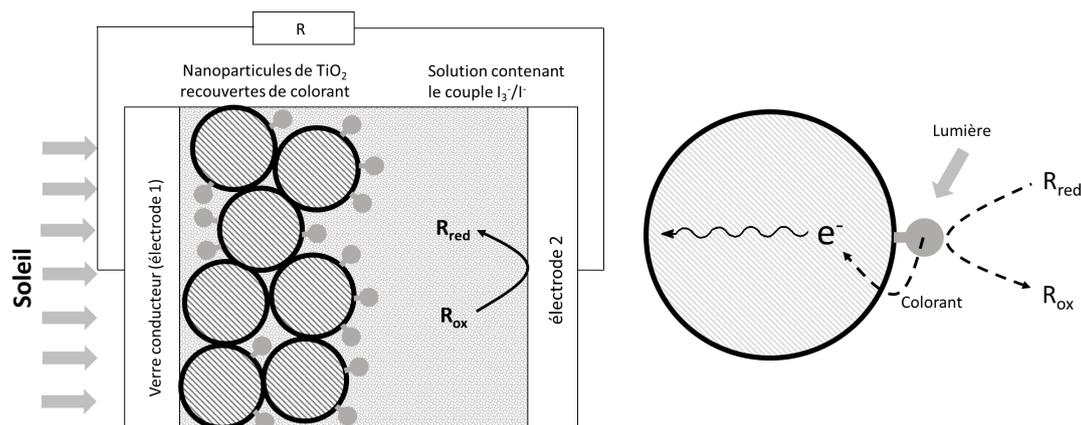


FIGURE 18 – Schéma simplifié d'une cellule photovoltaïque à colorant. À gauche : dispositif global. À droite : zoom sur une nanoparticule modifiée par un colorant et mécanisme de génération de courant.

Un colorant est fixé sur des nanoparticules de semi-conducteur tel que le dioxyde de titane. Ces nanoparticules sont déposées sur l'électrode 1 transparente. Le colorant excité par la lumière transfère un électron vers un niveau électronique vacant du dioxyde de titane TiO_2 . Pour régénérer le colorant, un couple redox $R_{\text{ox}}/R_{\text{red}}$ introduit dans la solution intervient : R_{ox} est réduit sur l'électrode 2.

Cette partie a pour objectif d'étudier le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant en plusieurs étapes. La première sous-partie est une étude de différents composants de la cellule. Une deuxième sous-partie s'intéressera à la description du transfert d'électrons entre le colorant et les autres constituants de la cellule. Enfin, une troisième sous-partie s'intéressera au rendement énergétique d'une telle cellule photovoltaïque.

Pour simplifier l'étude, on considérera que tous les réactifs sont dans les conditions standard.

On pourra utiliser les données suivantes :

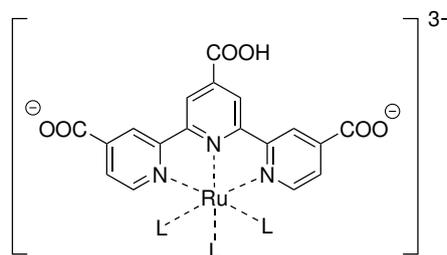
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $T = 298 \text{ K}$
- $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Les coefficients d'activité seront considérés égaux à 1.

Q. 59. Donner le sens du passage du courant dans le circuit électrique constitué de la cellule photovoltaïque et de la résistance (voir FIGURE 18). Identifier l'anode et la cathode de la cellule photovoltaïque.

3.1 Étude des composants de la cellule à colorant

Le composant central d'une cellule photovoltaïque à colorant est un composé coloré. Un exemple de colorant utilisé est le complexe **C** suivant :



où L désigne le ligand thiocyanate SCN^- .

Le ligand thiocyanate SCN^- peut se lier au métal par l'atome de soufre ou l'atome d'azote.

Q. 60. Proposer une ou des structure(s) de Lewis possible(s) pour l'ion thiocyanate SCN^- . *Cet ion n'est pas cyclique et l'atome de carbone est l'atome central.*

Dans le cas du complexe **C**, on assiste à une coordination par l'atome d'azote.

Un autre composant important de la cellule est le matériau semi-conducteur sur lequel est déposé le colorant. Dans la cellule étudiée, il s'agit de dioxyde de titane TiO_2 .

Q. 61. Le titane a pour numéro atomique $Z = 22$. Déterminer la configuration électronique à l'état fondamental du titane et en déduire son degré d'oxydation dans le dioxyde de titane.

La FIGURE 19 représente l'efficacité de la cellule à colorant en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident avec et sans le colorant.

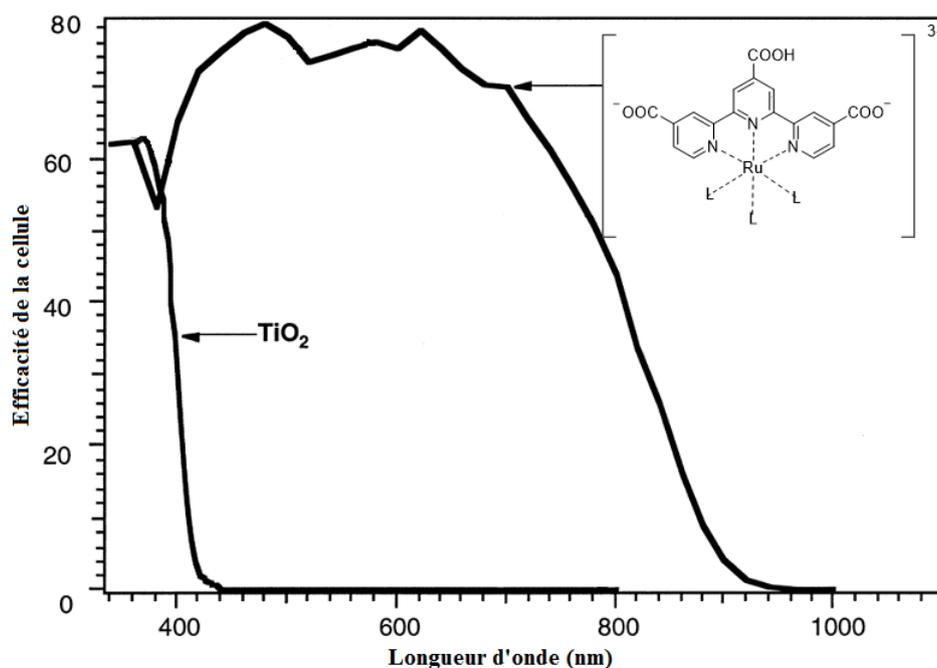


FIGURE 19 – Efficacité de la cellule photovoltaïque en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident avec et sans colorant (d'après M. GRÄTZEL, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1788).

Q. 62. En lien avec la question précédente, proposer une explication au fait qu'un colorant est nécessaire pour faire fonctionner la cellule photovoltaïque. Quelles caractéristiques le colorant idéal doit-il posséder ?

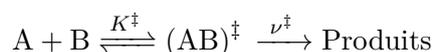
Q. 63. Quel groupe fonctionnel du complexe **C** permet son accroche à la surface du dioxyde de titane ? Décrire la(les) interaction(s) mise(s) en jeu.

3.2 Vitesse de transfert d'électron, modèle de Marcus simplifié

Cette sous-partie théorique a pour objectif de donner quelques clés afin d'optimiser le fonctionnement de la cellule à colorant. On s'intéresse ici à la théorie du transfert d'électron élaborée par Rudolf MARCUS en 1956, pour laquelle ce dernier a reçu le prix NOBEL en 1992. L'application de cette théorie fera l'objet de la sous-partie 3.3.

Théorie de l'état de transition

Le schéma réactionnel utilisé pour établir la théorie de MARCUS provient de la théorie de l'état de transition et est présenté ci-après :



On considérera les propositions suivantes :

- Les réactifs A et B sont en pseudo-équilibre avec une espèce appelée complexe activé et notée $(AB)^\ddagger$.
- K^\ddagger , constante de ce pseudo-équilibre entre A, B et $(AB)^\ddagger$, peut être manipulée comme une constante d'équilibre classique, associée à l'enthalpie libre molaire standard d'activation $\Delta^\ddagger G^\circ$.
- ν^\ddagger est la constante de vitesse associée à l'étape $(AB)^\ddagger \longrightarrow \text{Produits}$.

Q. 64. Donner la relation entre K^\ddagger et $\Delta^\ddagger G^\circ$.

Q. 65. Montrer, en expliquant les hypothèses effectuées, que la vitesse v d'apparition des produits en fonction des concentrations $[A]$ et $[B]$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$v = k[A][B] \quad \text{avec} \quad k = \frac{\nu^\ddagger}{c^\circ} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right),$$

où c° est la concentration standard.

Théorie de Marcus

Le transfert d'électron entre le colorant et les autres composants de la cellule photovoltaïque occasionne une modification structurale du centre redox et de son environnement proche (solvant). Le modèle élaboré par MARCUS permet d'évaluer la barrière d'activation en fonction de ces modifications structurales ainsi que de l'enthalpie libre molaire standard de réaction.

On considère pour la suite le transfert d'un **unique** électron d'une entité Red_1 vers une entité Ox_2 voisine suivant la réaction :



On associe à cette réaction l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$.

Le système composé des réactifs Red₁-Ox₂ sera noté système **A** et le système composé des produits Ox₁-Red₂ sera noté système **B**.

On admettra que suivant la coordonnée réactionnelle x (sans dimension), les enthalpies libres molaires des systèmes **A** et **B** varient de façon harmonique, comme représenté sur la FIGURE 20 :

$$G_A(x) = G_A^{\text{eq}} + \lambda x^2 \quad \text{et} \quad G_B(x) = G_B^{\text{eq}} + \lambda(x-1)^2$$

$x = 0$ correspond à la position d'équilibre du système **A** des réactifs Red₁-Ox₂ ; $x = 1$ correspond à la position d'équilibre du système **B** des produits Ox₁-Red₂.

λ est appelée énergie de réorganisation.

Le complexe activé est situé à la coordonnée x^\ddagger où les enthalpies libres molaires du système **A** et du système **B** sont égales.

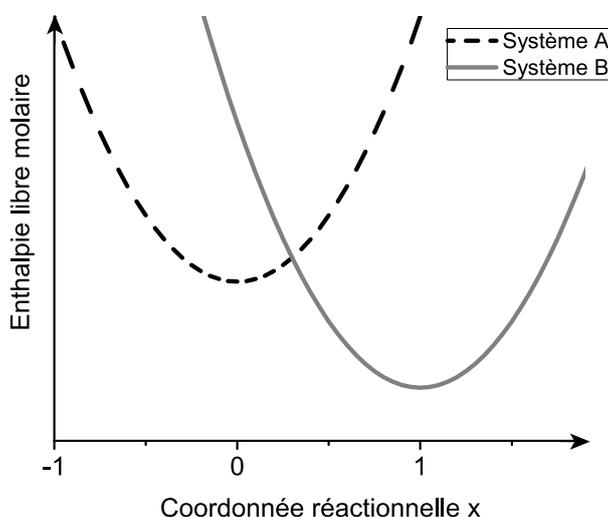


FIGURE 20 – Enthalpies libres molaires G_A du système des réactifs **A** et G_B du système des produits **B**.

- Q. 66.** Justifier l'utilisation de variations harmoniques pour les enthalpies libres molaires.
- Q. 67.** Justifier la relation suivante : $\Delta_r G^\circ = G_B^{\text{eq}} - G_A^{\text{eq}}$.
- Q. 68.** Donner la relation entre $\Delta_r G^\circ$ et les potentiels standard respectifs E_1° et E_2° des couples redox Ox₁/Red₁ et Ox₂/Red₂.
- Q. 69.** Recopier la FIGURE 20 et faire apparaître les grandeurs x^\ddagger , $\Delta^\ddagger G^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et λ .
- Q. 70.** Exprimer x^\ddagger d'une part et $\Delta^\ddagger G^\circ$ d'autre part en fonction de $\Delta_r G^\circ$ et λ . Ces deux relations sont appelées *relations de MARCUS*.
- Q. 71.** Calculer la dérivée de $\Delta^\ddagger G^\circ$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$.
- Q. 72.** Tracer sur la copie le graphe représentant $\ln k$ en fonction de $\Delta_r G^\circ$.
- Q. 73.** À partir de la courbe représentée à la question 72, identifier une valeur particulière de $\Delta_r G^\circ$ qui délimite deux zones :
- une première zone appelée *région normale*, où plus une réaction est thermodynamiquement favorable, plus sa cinétique est rapide ;
 - une deuxième zone appelée *région inverse de MARCUS*.

Q. 74. Tracer sur la copie le graphe $x^\ddagger = f(\Delta_r G^\circ)$. En se limitant à la région normale (cf. question 73), mettre en lumière une similitude entre l'évolution de x^\ddagger et celle prédite par le postulat de HAMMOND.

3.3 Application à la cellule photovoltaïque à colorant

Il est possible de répondre qualitativement à certaines questions de cette sous-partie sans avoir répondu à celles de la sous-partie 3.2.

De nombreux paramètres affectent le rendement d'une cellule à colorant. Un schéma cinétique simplifié est donné à la FIGURE 21.

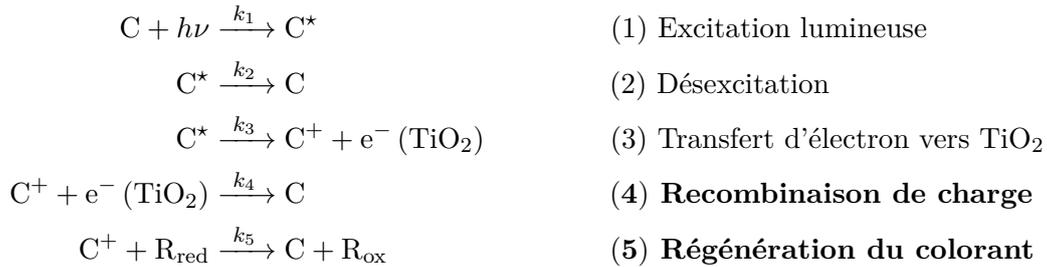


FIGURE 21 – Schéma cinétique de fonctionnement de la cellule à colorant.

Suite à l'absorption d'un photon (étape (1)), il peut se produire soit une désexcitation (étape (2)), soit un transfert d'électron vers un niveau vacant du dioxyde de titane TiO_2 (étape (3)).

Dans cette sous-partie, nous nous intéresserons à la compétition entre la recombinaison de charge (étape (4)) qui redonne le colorant initial mais sans extraire l'électron vers le circuit extérieur, et la régénération du colorant par transfert d'électron avec le médiateur redox R_{red} (étape (5)) qui est la réaction souhaitée.

Les potentiels standard de plusieurs médiateurs redox sont donnés dans le TABLEAU 1. Pour tous les couples indiqués, **un seul électron** est transféré entre la forme oxydée et la forme réduite.

On considèrera que la nanoparticule de dioxyde de titane ayant accepté un électron ($\text{e}^- (\text{TiO}_2)$) est un système redox de potentiel standard $E^\circ (\text{TiO}_2 / \text{TiO}_{2,\text{red}}) = E_{\text{T}}^\circ = -0,50 \text{ V}$.

Système redox	Potentiel standard E° par rapport à l'ESH
$\text{TiO}_2 / \text{TiO}_{2,\text{red}}$	$E_{\text{T}}^\circ = -0,50 \text{ V}$
$\text{R}_{1,\text{ox}} / \text{R}_{1,\text{red}}$	$E_1^\circ = -0,29 \text{ V}$
$\text{R}_{2,\text{ox}} / \text{R}_{2,\text{red}}$	$E_2^\circ = 0,02 \text{ V}$
$\text{R}_{3,\text{ox}} / \text{R}_{3,\text{red}}$	$E_3^\circ = 0,12 \text{ V}$
$\text{R}_{4,\text{ox}} / \text{R}_{4,\text{red}}$	$E_4^\circ = 1,05 \text{ V}$
C^+ / C	$E_{\text{C}}^\circ = 1,05 \text{ V}$

TABLEAU 1 – Potentiels standard des différents couples redox étudiés.

Q. 75. Calculer l'enthalpie libre molaire standard $\Delta_r G^\circ$ de chacune des cinq réactions de transfert d'électron possibles entre C^+ et les différents réducteurs (incluant $TiO_{2,red}$).

On supposera pour la suite que toutes les réactions considérées possèdent la même énergie de réorganisation $\lambda = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la même valeur de $\nu^\ddagger = 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Les courbes des enthalpies libres molaires des réactifs et des produits pour la recombinaison ainsi que pour la régénération avec les différents médiateurs sont représentées FIGURE 22.

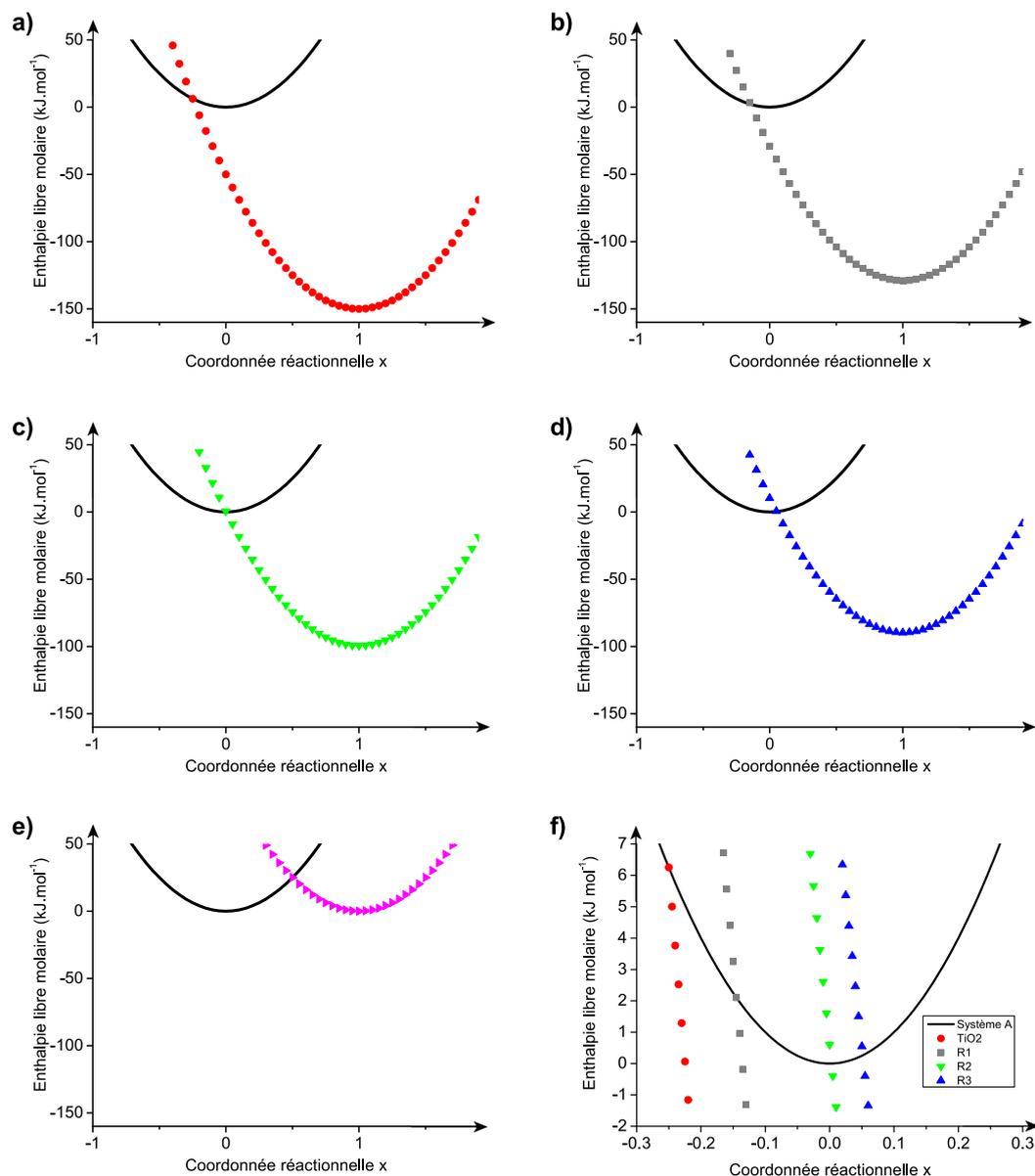


FIGURE 22 – Représentation des enthalpies libres molaires des réactifs (système **A**) et des produits (système **B**) pour un transfert d'électron entre le colorant oxydé C^+ et respectivement **a)** $TiO_{2,red}$; **b)** $R_{1,red}$; **c)** $R_{2,red}$; **d)** $R_{3,red}$; **e)** $R_{4,red}$. L'encart **f)** correspond à un zoom de la zone de croisement entre les systèmes **A** et **B** pour les médiateurs $R_{1,red}$, $R_{2,red}$, $R_{3,red}$ ainsi que pour la forme réduite du dioxyde de titane $TiO_{2,red}$.

L'analyse de la FIGURE 22 permet de donner une réponse qualitative à certaines questions même si les expressions demandées à la question 70 n'ont pas été trouvées.

Q. 76. Calculer la constante de vitesse k_4 de la recombinaison à l'aide de l'expression de k donnée à la question 65 et de l'une des équations démontrées à la question 70. De même, calculer la constante de vitesse de la régénération k_5 pour les quatre médiateurs considérés. En déduire le médiateur fournissant le maximum de courant.

Q. 77. À partir des courbes de la FIGURE 22, estimer quel médiateur fournira un maximum de courant. Justifier la réponse. *Cette question peut être traitée indépendamment des questions précédentes.*

Q. 78. Sachant que les deux seules voies d'évolution de C^+ considérées ici sont les étapes (4) et (5) de la FIGURE 21, définir l'efficacité de la régénération de la cellule photovoltaïque (nombre compris entre 0 et 1) et calculer sa valeur pour les quatre médiateurs considérés.

Q. 79. En considérant que $k_2 \ll k_3$, calculer le courant obtenu pour chacun des médiateurs dans le cas d'une électrode de surface 1 cm^2 et pour un flux de photons absorbés de $10^{18} \text{ photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

On rappelle que toutes les espèces sont considérées dans leur état standard.

Q. 80. Pour chacun des médiateurs utilisés, quelle sera la tension aux bornes de la cellule photovoltaïque ?

Q. 81. Pour chacun des médiateurs utilisés, calculer la puissance de la cellule photovoltaïque. Commenter le résultat obtenu en comparaison avec celui des deux questions précédentes.

Q. 82. Résumer en cinq lignes environ les critères de choix du colorant et du médiateur servant à le régénérer.

Q. 83. Les rendements réels des cellules à colorant atteignent actuellement au maximum 13 %, contre 25 % pour les cellules au silicium. Quels autres paramètres doivent également être optimisés en vue d'une production industrielle de cellules photovoltaïques à colorant ?

* *
*