

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Concours d'admission session 2022

FILIÈRE UNIVERSITAIRE : SECOND CONCOURS

---

## Composition de Chimie

---

DURÉE : 3 HEURES

*L'usage des calculatrices de poche, y compris les calculatrices programmables et alphanumériques ou à écran graphique est autorisé, à condition que leur fonctionnement soit autonome et qu'il ne soit pas fait usage d'imprimante.*

Ce sujet est constitué de 15 pages recto-verso et accompagnée  
**d'une feuille annexe (Annexe 1) à rendre avec la copie.**

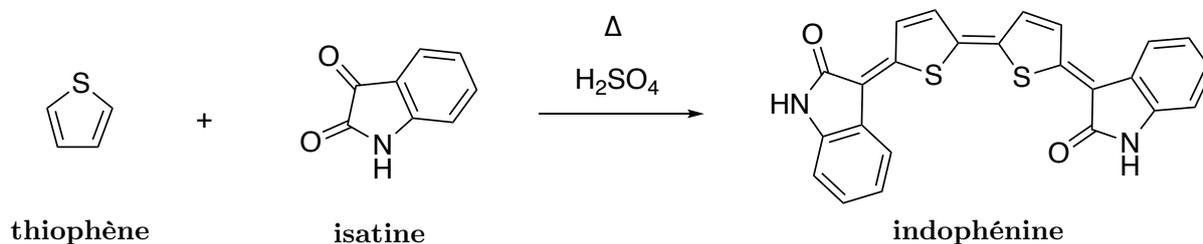
Les parties et sous-parties sont largement indépendantes et abordent chacune des domaines différents de la chimie. Il est vivement conseillé de parcourir attentivement l'énoncé dans sa globalité et de choisir ensuite pertinemment les questions à traiter en fonction des connaissances et affinités du candidat.

---

# La chimie des thiophènes

---

Le thiophène est un composé hétérocyclique aromatique, dont la structure est donnée en Figure 1. Stable sous forme liquide, ses propriétés physiques (température d'ébullition, odeur) et chimiques (réactivité) sont similaires à celles du benzène. La découverte de ce composé remonte ainsi à 1882, durant une présentation de Viktor Meyer à ses étudiants, où ce dernier voulait introduire une méthode caractéristique d'identification du benzène, basée sur des aspects colorimétriques. Chauffé en présence d'acide sulfurique concentrée et d'isatine (ou 1H-indole-2,3-dione), le benzène commercial de l'époque, généralement extrait de la houille, était connu pour prendre une couleur bleue. Néanmoins, aucune coloration ne fut décelée à la fin du test pratiqué par Meyer : après enquête, il découvrit que son assistant, n'ayant plus de benzène commercial, lui avait fourni un benzène qu'il avait lui-même obtenu par décarboxylation d'acide benzoïque. Il fût alors clair que la couleur bleue que tous les gens prenaient pour révélatrice du benzène était liée à une impureté dans le benzène commercial issu de la houille et qui réagissait avec l'isatine selon l'équation exposée en Figure 1. Meyer arriva à isoler cette dernière, en lui attribuant une structure cyclique et la formule brute de  $C_4H_4S$ . Il la nomma « thiophène », du grec *theion* pour soufre et *phaino* qui signifie brillant[1].



**Figure 1** – Réaction de l'isatine avec le thiophène, que Meyer a décelé en tant qu'impureté du benzène.

Nous allons à travers ce sujet nous intéresser à la chimie des thiophènes et aux applications que ces molécules peuvent donner, de la chimie organique à la chimie des matériaux.

## Table des matières

<b>I Thiophène et hydrocarbures</b>	<b>2</b>
<b>II Semiconducteurs organiques à base de thiophène</b>	<b>4</b>
<b>III Synthèse d'un complexe de ruthénium pour des applications photovoltaïques</b>	<b>10</b>
<b>IV Aspect cinétique de la substitution aromatique du thiophène</b>	<b>12</b>

# I Thiophène et hydrocarbures

Comme mentionné en introduction, les coupes pétrolières brutes contiennent une fraction non négligeable de thiophène et autres composés soufrés, qui peuvent poser de sérieux problèmes lorsqu'ils se retrouvent dans les carburants (gazole ou kérosène par exemple). Leur combustion mène en effet à l'émission de dioxyde de soufre, responsable d'une pollution dangereuse pour les voies respiratoires, ainsi que des pluies acides. Il est donc nécessaire d'éliminer ces composés soufrés, ce qui est industriellement réalisé par un procédé dit d'hydrodésulfuration.

Une étude thermodynamique révèle les valeurs suivantes (Table 1) pour les enthalpies standard de formation, entropies standard et enthalpies libres standard de formation de différents composés.

	$\Delta_f H^0(298K) \text{ kJ. mol}^{-1}$	$S^0(298K) \text{ J. K}^{-1}. \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^0(298K) \text{ kJ. mol}^{-1}$
Thiophène gazeux	117	-	123
Thiophène liquide	80	180	120
Butane gazeux	-127	310	-14
Dihydrogène gazeux	0	130	0
Sulfure d'hydrogène gazeux	-21	-	-32

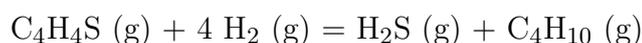
**Table 1** – Enthalpies standard de formation, entropies standards et enthalpies libres standards de formation de différents composés

1. Expliquer à quoi correspondent les grandeurs « de formation » et le terme « standard » appliqué à celles-ci.
2. Indiquer pourquoi certaines valeurs du tableau sont nulles.

À pression atmosphérique, le thiophène se met à bouillir à 84°C environ.

3. Exprimer et calculer l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard pour la vaporisation d'une mole de thiophène à 298 K.
4. Proposer une définition pour la notion de « pression de vapeur saturante ». Pourquoi est-il important de connaître la pression de vapeur saturante d'un composé chimique lorsqu'on le manipule ?
5. Calculer la pression de vapeur saturante du thiophène à 298 K. On pourra s'aider en manipulant le potentiel chimique du thiophène liquide et du thiophène gazeux (leur valeur numérique n'est pas nécessaire).
6. Calculer l'entropie standard du thiophène gazeux à 298 K.

La réaction de désulfuration en elle-même (avec émission de sulfure de dihydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  et de butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) admet pour bilan l'équation suivante :



7. Calculer son enthalpie standard de réaction, son entropie standard de réaction, et son enthalpie libre standard de réaction à 298 K.

On se place à une température telle que la valeur de la constante de l'équilibre de désulfuration soit de  $K^\circ = 12,0$ . On introduit dans un réacteur un mélange gazeux de thiophène et de dihydrogène. Le réacteur est maintenu à une pression totale constante, le rapport dans le mélange initial de la quantité de  $H_2$  à la quantité de thiophène est  $r = 6,00$ .

8. Calculer la température à laquelle la constante d'équilibre est atteinte. À quelle température cette valeur est-elle atteinte pour la constante d'équilibre ?
9. Donner la pression totale à appliquer pour que, à l'équilibre, il ne reste que 0,10 % de la quantité initiale de thiophène.
10. Les réactifs sont maintenant introduits dans les proportions stœchiométriques et sous une pression totale de 40,0 bar. Toujours en prenant  $K^\circ = 12,0$ , calculer le pourcentage de thiophène non transformé, une fois l'équilibre atteint.

On désire désormais comparer les stabilités du benzène et du thiophène. On se propose ainsi de calculer de deux façon différentes l'enthalpie standard de formation du thiophène liquide à 298 K. On fournit les données suivantes (Tables 2 et 3).

	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H^\circ(298K) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-285,2	-241,8	-393,5

**Table 2** – Enthalpies standard de formation de différents composés

Enthalpie standard de sublimation du graphite :  $\Delta_{sub} H^\circ(C_{graph}, 298K) = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Enthalpie standard de sublimation du soufre :  $\Delta_{sub} H^\circ(S_{(s)}, 298K) = 279 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Enthalpie standard de vaporisation du thiophène :

$\Delta_{vap} H^\circ(\text{thiophene}, 298K) = 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Enthalpie standard de formation du dioxyde de soufre :

$\Delta_f H^\circ(SO_2, 298K) = -296,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

	H	C
H	431	337
C	-	simple : 368, double : 607
S	-	305

**Table 3** – Enthalpies de dissociation de liaisons en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Une première méthode consiste à la retrouver à partir de l'expérience : on réalise la combustion du composé et on mesure l'enthalpie standard de réaction de la combustion  $\Delta_{comb} H^\circ$  à 298 K. On obtient ainsi une valeur de  $-2828 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

11. La réaction de combustion est la réaction d'un équivalent d'hydrocarbure dans son état standard de référence avec le dioxygène gazeux, menant à l'obtention exclusive de dioxyde de carbone, de dioxyde de soufre gazeux et d'eau liquide. Écrire la réaction de combustion du thiophène liquide.
12. Retrouver dès lors la valeur numérique de  $\Delta_f H^\circ$  du thiophène liquide à 298K en utilisant  $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$  du thiophène à 298 K et les enthalpies standard de formation données.

Une autre méthode consiste à évaluer la valeur de  $\Delta_f H^\circ$  du thiophène à partir des enthalpies standard de dissociation de liaison (on rappelle que les équilibres associés s'expriment en phase gaz).

13. Déterminer par ce biais une autre valeur pour  $\Delta_f H^\circ$ .
14. Conclure sur l'accord entre les deux valeurs. Expliquer. Parmi les deux valeurs, donner celle la plus proche de la valeur trouvée expérimentalement.
15. Pour le benzène, la différence énergétique entre les deux modes de calcul est de 170  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Comparer et conclure.

## II Semiconducteurs organiques à base de thiophène

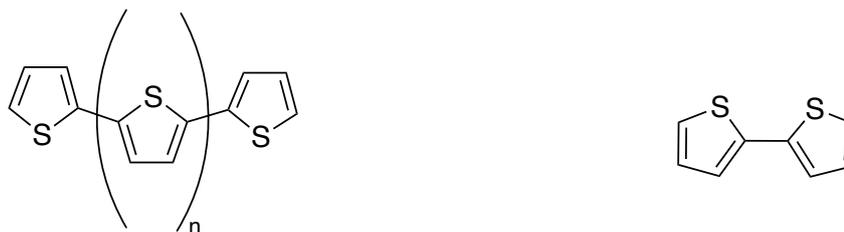
Les molécules organiques et polymères à base de thiophène sont d'un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique du fait de leur utilisation potentielle en tant que matériaux semi-conducteurs, que ce soit pour le photovoltaïque organique (OPV), pour l'élaboration de transistors à effet de champ organiques (OFET) ou de celle de diodes électroluminescentes organiques (OLED). Ces matériaux ont en effet des conductivités électroniques intermédiaires entre celles des métaux et celles des matériaux isolants, avec des propriétés d'optique non-linéaire et de transport électronique<sup>[2]</sup>. Ces propriétés peuvent être synthétiquement contrôlées, en ajustant expérimentalement la structure moléculaire du dérivé du thiophène et des substituants qu'il porte, qui agiront ainsi sur les énergies de ses orbitales moléculaires, la mobilité des porteurs de charge en son sein et donc ses propriétés spectrales.

À titre d'exemples, il peut s'agir d'oligothiophènes comme représentés en Figure 2, formés à partir d'unités thiophéniques reliées entre elles en position  $\alpha$  et dont les cycles aromatiques sont coplanaires<sup>[2]</sup>. Ces oligothiophènes peuvent en effet établir entre eux des interactions intramoléculaires, de type Van der Waals entre leurs atomes de soufre par exemple, ou des interactions entre systèmes  $\pi$  ( $\pi$ -stacking), et former ainsi des systèmes cristallins moléculaires.

16. Par un schéma simple et en vous appuyant sur la théorie des bandes, définir ce qu'est un semi-conducteur, au regard des matériaux conducteurs et isolants.

Intéressons nous maintenant à la molécule de thiophène, telle que représentée à gauche de la Figure 1.

17. Donner la configuration électronique du soufre. On pourra s'aider des données fournies dans le tableau périodique à la fin du sujet (Figure 8).



### Oligothiophène

### 2,2'-bithiophène

**Figure 2** – Semiconducteurs organiques à base de thiophène : oligothiophènes et 2,2'-bithiophène.

18. Donner les lois et principes d'atomistique utilisés pour établir cette dernière. On attend le nom et la définition de ces derniers.
19. Donner la formule développée du thiophène, ainsi que le type de molécule ( $AX_mE_n$ ) selon la théorie VSEPR avec le soufre pris pour atome central. Donner toujours selon cette même théorie la figure de répulsion adoptée autour du soufre et la forme géométrique de la molécule.

Nous nous intéressons maintenant à la structure orbitale du thiophène. Il est possible d'obtenir le diagramme d'orbitales moléculaires du thiophène à partir de celles du système  $\pi$  du butadiène et de l'orbitale  $p_z$  du soufre par la méthode des fragments. **L'annexe 1** comporte un diagramme pré-rempli qu'il s'agira de compléter à l'aide des questions suivantes, et que l'on rendra avec la copie.

20. Sur l'annexe 1, dessiner les 4 orbitales moléculaires constituant le système  $\pi$  du buta-1,3-diène et les placer dans l'ordre énergétique correspondant. Pour retrouver ces orbitales, on pourra s'aider de la méthode des fragments appliquées aux orbitales  $\pi$  liante et  $\pi$  antiliante de deux fragments éthylène interagissant ensemble. Compléter le diagramme du buta-1,3-diène avec le nombre d'électrons impliqués dans le système  $\pi$  du buta-1,3-diène.
21. Analyser la symétrie des orbitales du buta-1,3-diène vis-à-vis du plan de symétrie ( $yOz$ ). Analyser la symétrie de l'orbitale  $p_z$  du soufre vis-à-vis de ce même plan. En déduire les orbitales qui interagiront ensemble pour former les orbitales moléculaires du thiophène.
22. Compléter le diagramme orbitalaire du thiophène en annexe 1 avec la forme des deux orbitales moléculaires manquantes, en ajoutant également des traits pointillés reliant les orbitales du thiophène aux orbitales du buta-1,3-diène et du soufre qui leur ont donné naissance. Remplir électroniquement le diagramme d'orbitales moléculaires du thiophène.
23. En ce qui concerne la liaison formée entre le buta-1,3-diène et le soufre, donner la nature de l'orbitale haute-occupée du thiophène. De même, donner la nature de l'orbitale basse-vacante.

Intéressons-nous maintenant à l'élaboration de semiconducteurs organiques à base de molécules de thiophène reliées entre elles aux positions  $\alpha$ , et tout d'abord à celle de l'unité la plus simple, le 2,2'-bithiophène, représenté en Figure 2.

24. En considérant que l'écart énergétique entre orbitales du thiophène soit grand et qu'il n'y ait donc que des interactions à deux orbitales, construire sur votre copie le diagramme d'orbitales moléculaires  $\pi$  du 2,2'-bithiophène à base des orbitales moléculaires  $\pi$  du thiophène. Dessiner les orbitales moléculaires du dimère. Compléter électroniquement ce diagramme.
25. Vis-à-vis de la liaison formée, donner la nature de l'orbitale haute-occupée. Faire de même pour l'orbitale basse-vacante.
26. Commenter l'évolution de l'écart énergétique entre orbitale haute-occupée et orbitale basse-vacante lorsque l'on passe du thiophène au 2,2'-bithiophène. Proposer une explication à cette observation d'un point de vue électronique.

Des polymères à base de thiophènes ont ainsi été conçus de sorte à obtenir des matériaux électrochromiques basés sur les trois couleurs primaires, à savoir le rouge, le vert et le bleu<sup>[3]</sup>. Ces polymères sont représentés en Figure 3.

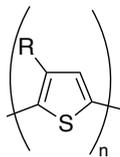
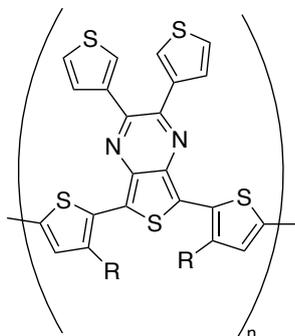
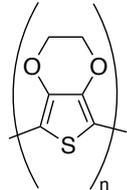
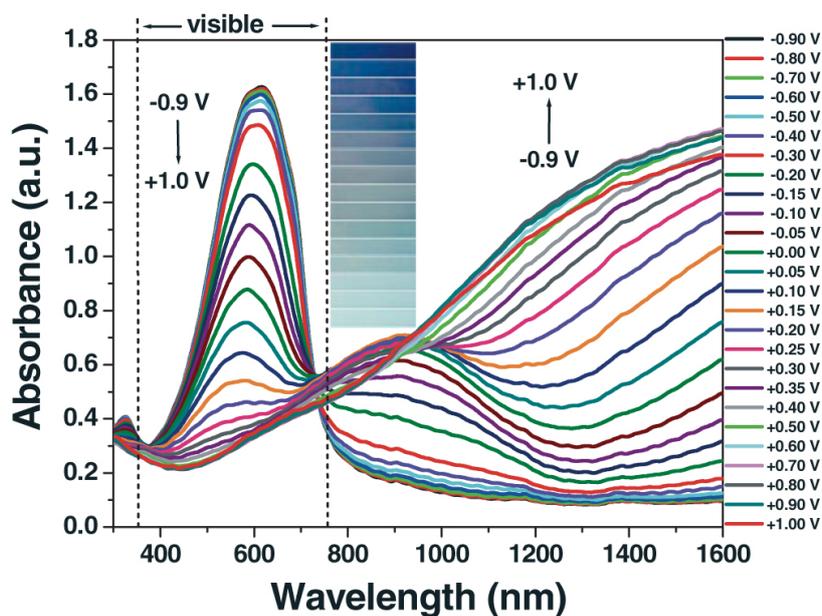
Polymère	P1	P2	P3
Structure	 <i>R = Methyl, Hexyl</i>	 <i>R = H, Octyl</i>	
Pics d'absorption	500 nm	380 nm 760 nm	615 nm

Figure 3 – Polymères électrochromiques, adoptant chacun une couleur primaire, d'après [3].

27. Attribuer chaque polymère **P1**, **P2**, **P3** à la couleur primaire (respectivement rouge, vert, bleu) qu'il adopte.

Les auteurs de l'article de recherche associé<sup>[3]</sup> ont réalisé différentes études sur le polymère **P3**, dont est issu le graphique en Figure 4 et sa légende associée.



**Figure 4** – Étude des propriétés du polymère P3, d'après<sup>[3]</sup>. La légende associée écrite par les auteurs est la suivante : "Spectroelectrochemistry of P3 at different oxidation states with inset pictures of variation in its color at different oxidation levels."

- 28.** Décrire ce graphique (en Figure 4). Donner le principal résultat à retenir de cette expérience. Proposer une éventuelle interprétation au phénomène observée.
- 29.** Proposer un dispositif expérimental possible pour reproduire cette expérience (Figure 4). *Il est possible de s'aider d'un schéma.*

En contrôlant ainsi les propriétés optiques de P3, et en faisant de même avec P1 et P2, les auteurs suggèrent qu'il serait possible, à partir d'un même et unique mélange de ces trois polymères, d'obtenir plus de 1200 couleurs. Cela ouvrirait de nouvelles possibilités dans le domaine de l'impression notamment.

Nous allons maintenant nous concentrer sur le polymère **P3**, appelé poly(3,4-éthylène dioxythiophène) ou encore PEDOT.

Le monomère correspondant est le 3,4-éthylènedioxythiophène ou EDOT.

Le 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) est un liquide incolore faiblement visqueux, devenant progressivement brun, même lorsque stocké tout à fait correctement à l'abri de l'air, de l'eau et de la lumière. Pour le mettre en œuvre dans une réaction de polymérisation, il faut préalablement le distiller pour s'assurer de sa pureté. On opère ainsi sous vide (à 10 mmHg) : l'EDOT bout dans ces conditions à 93°C.

- 30.** Indiquer à quel composé peut correspondre le composé brun indésirable qui se forme au cours du temps. Justifier que la distillation puisse entièrement régénérer l'EDOT.
- 31.** Représenter le montage de distillation mis en œuvre.
- 32.** Préciser le sens de l'unité « mmHg » mentionnée.

On peut recourir à une polymérisation d'un matériau organique en surface d'un objet métallique pour le protéger contre la corrosion. Le PEDOT peut remplir ce rôle pour protéger des plaques d'acier, tout en leur offrant une fonctionnalisation chimique d'intérêt.

On considère la corrosion d'une lame de fer, observée lorsqu'on la place à tremper dans une solution acide. Le fer métallique s'oxyde progressivement en fer (+II), alors que les protons en solution sont réduits en dihydrogène.

- 33.** Ecrire l'équation globale de corrosion observée.

Une étude expérimentale a permis d'exprimer les lois suivantes, reliant la densité de courant (en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et le potentiel d'électrode (en V) mesurés. La référence est l'électrode standard à hydrogène.

Pour l'oxydation du fer :  $E = 0,0750 \cdot \log(|j_a|) - 0,0348$ .

Pour la réduction des  $\text{H}^+$  (aq) :  $E = -0,0780 \cdot \log(|j_c|) - 0,476$ .

34. Donner la relation entre les intensités anodiques et cathodiques. En déduire un lien pour les densités de courant anodiques et cathodiques ?
35. Indiquer si l'expression obtenue pour la réduction des ions  $\text{H}^+$  est toujours valable, ou si elle dépend de la nature du métal utilisé ? Justifier.
36. Calculer dès lors la densité de courant de corrosion  $j_{corr}$  et le potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .
37. On mesure la vitesse de corrosion  $v_{corr}$  en  $\mu\text{m}$  par année. Exprimer littéralement cette vitesse en fonction de la densité de courant de corrosion, de la constante de Faraday  $F$ , de la masse molaire atomique du fer et de sa masse volumique.
38. Calculer numériquement cette vitesse. On donne :  $M_{Fe} = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\rho_{Fe} = 7874 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $F = 96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

On réalise maintenant l'étude en corrosion sur deux plaques en acier (alliage carboné de fer, visant à améliorer ses propriétés mécaniques) : l'une est non traitée, l'autre a subi une électrodéposition de PEDOT. On mesure la différence de potentiel et le courant entre une (ou l'autre) plaque d'acier, et une électrode au calomel saturé (ECS), dans une solution d'acide chlorhydrique à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  contenant du chlorure de sodium à raison de  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

39. Le potentiel de l'ECS par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) est de  $+0,244 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Expliquer brièvement le fonctionnement de l'ECS et la raison de la grande stabilité de son potentiel.
40. Schématiser le montage d'étude. Proposer une méthode pour remonter au potentiel de corrosion et à la densité de courant de corrosion.

On obtient les valeurs suivantes (Table 4) :

	Plaque vierge	Plaque recouverte de PEDOT
Potentiel de corrosion (par rapport à l'ECS) en mV	595	635
Densité de courant de corrosion en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0,96	0,48

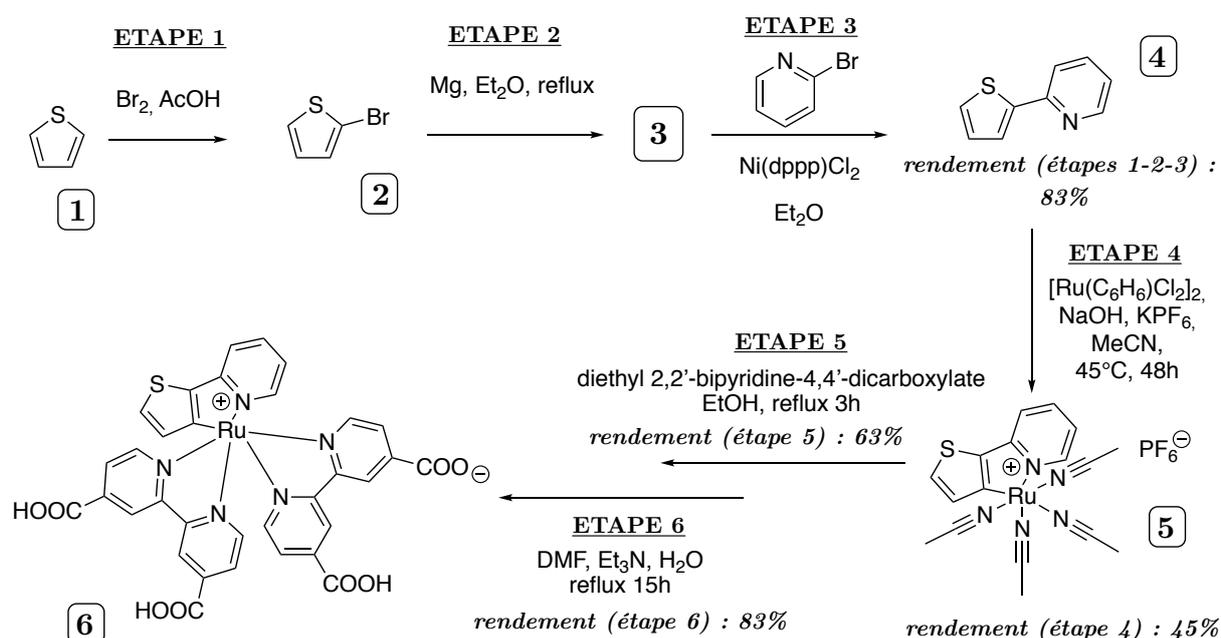
**Table 4** – Potentiel de corrosion et densité de corrosion pour une plaque vierge et une plaque recouverte de PEDOT.

41. Indiquer la plaque qui s'avérera plus résistante à la corrosion en milieu acide. Justifier.

### III Synthèse d'un complexe de ruthénium pour des applications photovoltaïques

Des colorants à base de complexe de ruthénium(II) et de dérivés thiophéniques se sont avérés prometteurs en tant que sensibilisateurs au sein de cellules solaires. Ces complexes peuvent en effet couvrir tout le spectre du visible en termes d'absorption métal-ligand à transfert de charge, avec de forts coefficients d'extinction<sup>[4]</sup>.

Nous donnons l'exemple de l'un de ces complexes, numéroté **6** dans la Figure 5, ainsi que les six étapes de synthèse qui ont conduit à son obtention.

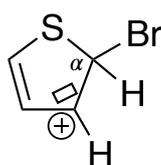


**Figure 5** – Synthèse d'un complexe de ruthénium (II) basé sur un ligand thiophénique, sensibilisateur pour des cellules solaires à colorants, d'après<sup>[4]</sup>.

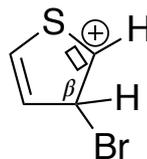
Nous allons tout d'abord nous intéresser à chacune des étapes de synthèse.

#### Étape 1 :

- 42.** Le brome de la molécule **2** aurait tout aussi bien pu se trouver en position  $\beta$  du soufre. Sachant que la première étape du mécanisme de cette réaction fait intervenir des intermédiaires carbocations, représenté en Figure 6, justifier par des considérations électroniques que la bromation en  $\alpha$  est privilégiée.
- 43.** Plutôt que d'utiliser  $\text{Br}_2$  dans de l'acide acétique, les auteurs ont préféré utiliser un mélange  $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$  pour obtenir le composé **2**. Avancer une hypothèse sur le ou les problèmes qu'il peut exister à utiliser le dibrome  $\text{Br}_2$  pour ce genre de réaction.



Cas 1



Cas 2

**Figure 6** – Premier intermédiaire réactionnel du mécanisme réactionnel de l'ÉTAPE 1 : le cas 1 représente l'intermédiaire conduisant à une bromation en  $\alpha$  du soufre, le cas 2 a une bromation en  $\beta$ .

### Étape 2 :

Intéressons nous maintenant à l'obtention de la molécule n°3 à partir de la molécule n°2.

44. Donner la structure du composé noté n°3. Donner la famille de composés chimiques à laquelle appartient cette molécule.
45. Donner les types de réactivité attendus pour de tels composés. On attend 3 propositions.
46. Dessiner le dispositif expérimental à mettre en œuvre pour réaliser cette synthèse du composé n°3. Au moins trois dispositions expérimentales particulières sont à respecter pour ce genre de synthèse : les donner et justifier. (le chauffage à reflux n'étant pas inclus dans les conditions demandées).

### Étape 3 :

La synthèse du ligand n°4 peut alors se réaliser à partir du composé n°3.

47. Proposer un rôle pour le réactif  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ . Donner un qualificatif à cette famille de réactifs.
48. Dans des termes de chimie de coordination, comment qualifie-t-on le ligand n°4 vis-à-vis de son aptitude à former des liaisons avec un cation métallique ?

### Étape 4 :

Un premier complexe n°5 peut alors se réaliser à partir du composé n°3. Ce complexe adopte une géométrie octaédrique autour du ruthénium(II).

49. Dessiner les orbitales d de l'atome de ruthénium. Positionner énergétiquement ces orbitales au sein d'un tel complexe. Indiquer combien d'électrons peuplent alors ces orbitales. Pour cette dernière question, on pourra s'aider du tableau périodique disponible à la fin de cet énoncé.
50. En vous appuyant sur l'ordre énergétique des orbitales métalliques au sein du complexe n°5 établi à la question précédente, indiquer si ce complexe peut être paramagnétique. Si oui, préciser la/les condition(s).

### Étapes 5 et 6 :

Le complexe n°5 est ensuite transformé en complexe d'intérêt n°6 en deux étapes successives.

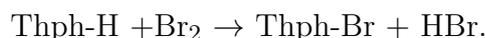
51. Connaissant le rendement global des trois premières étapes (1-2-3), et ceux des étapes 4, 5 et 6 (cf Figure 5), donnez le rendement total du complexe n°6 à partir de la molécule de thiophène.

## IV Aspect cinétique de la substitution aromatique du thiophène

Nous nous proposons dans cette section de reprendre l'**Étape 1** de la synthèse organique étudiée à la partie précédente, en Figure 5.

La réaction de substitution aromatique du thiophène et ses dérivés par le dibrome a été étudiée par Kannappan *et al.* [5] en 1980, ce qui a permis d'en proposer un mécanisme détaillé ainsi qu'une description cinétique.

Cette réaction peut se résumer par le bilan suivant, dans lequel le thiophène sera noté Thph-H :



Préalablement à l'étude de 1980, plusieurs publications s'accordaient quant au fait que la réaction admet un ordre global 2 selon les réactifs pour cette réaction.

52. Définir ce que signifie l'ordre d'une réaction en cinétique, de même que ce que sont l'ordre global, les ordres partiels, et la constante de vitesse.
53. Proposer une méthode qui permette de valider l'hypothèse d'un ordre global 2 (sans se soucier des ordres partiels). Indiquer l'évolution des concentrations en réactifs en fonction du temps.

Kannappan *et al.* [5] ont cherché ensuite à valider l'hypothèse d'un ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs (thiophène et dibrome). Pour cela, ils ont eu recours à deux méthodes différentes :

- Pour valider l'ordre partiel 1 selon le thiophène, ils se sont placés à des concentrations en thiophène très nettement supérieures aux concentrations en dibrome. Pour différentes concentrations en thiophène, ils ont ensuite déterminé la constante de vitesse apparente  $k_{app,1}$ . Le tableau associant les valeurs de  $\log(k_{app,1})$  en fonction de  $\log([\text{ThphH}])$  est donné ci-dessous (Table 5), accompagné de la régression linéaire suivante :

$$\log(k_{app,1}) = 0,9643 \times \log([\text{ThphH}]) + 0,8057$$

$$r^2 = 0,9918.$$

$\log([\text{ThphH}])$	$\log(k_{app,1})$
-1,7	-2,89
-1,4	-2,65
-1,2	-2,41
-1,1	-2,32

**Table 5** – Valeurs de  $\log(k_{app,1})$  en fonction de  $\log([\text{ThphH}])$ .

• Pour valider l'ordre partiel 1 selon le dibrome, ils ont mesuré la vitesse initiale de disparition du dibrome, toujours en présence d'un large excès de thiophène, mais en faisant varier la concentration en dibrome d'une expérience à l'autre. Le tableau des valeurs de  $\log\left(\frac{-d[\text{Br}_2]}{dt}\right)_0$  en fonction de  $\log([\text{Br}_2]_0)$  est donné ci-dessous (Table 6), accompagné de la régression linéaire suivante :

$$\log\left(\frac{-d[\text{Br}_2]}{dt}\right)_0 = 1,2095 \times \log([\text{Br}_2]) - 1,6948$$

$$r^2 = 0,9942.$$

$\log[\text{Br}_2]$	$\log\left(\frac{-d[\text{Br}_2]}{dt}\right)_0$
-3	-5,31
-2,7	-4,98
-2,5	-4,74
-2,4	-4,57

**Table 6** – Valeurs de  $\log\left(\frac{-d[\text{Br}_2]}{dt}\right)_0$  en fonction de  $\log([\text{Br}_2])$ .

54. Expliquer la méthode relative à l'ordre partiel en thiophène. Indique si le résultat obtenu concorde avec l'hypothèse.
55. Même question pour la méthode relative à l'ordre partiel en dibrome.

Le mécanisme suivant a été proposé pour décrire la conversion du thiophène en bromothiophène (Figure 7).

La première étape est relative à la formation rapide de l'adduit thiophène-dibrome, dont la dissociation pour revenir aux composés initiaux est rapide également. On peut considérer qu'on est dans le cadre de cette première étape en présence de « pré-équilibre ».

56. Donner une relation mathématique entre lois de vitesse liées à cette hypothèse de pré-équilibre. Donner une grandeur thermodynamique liée à cet équilibre. En déduire une relation entre constantes de vitesses et concentrations des espèces impliquées.
57. Définir ce qu'on appelle l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS). Indiquer s'il est possible de l'appliquer à l'adduit thiophène-dibrome. Justifier et, le cas échéant, l'appliquer.

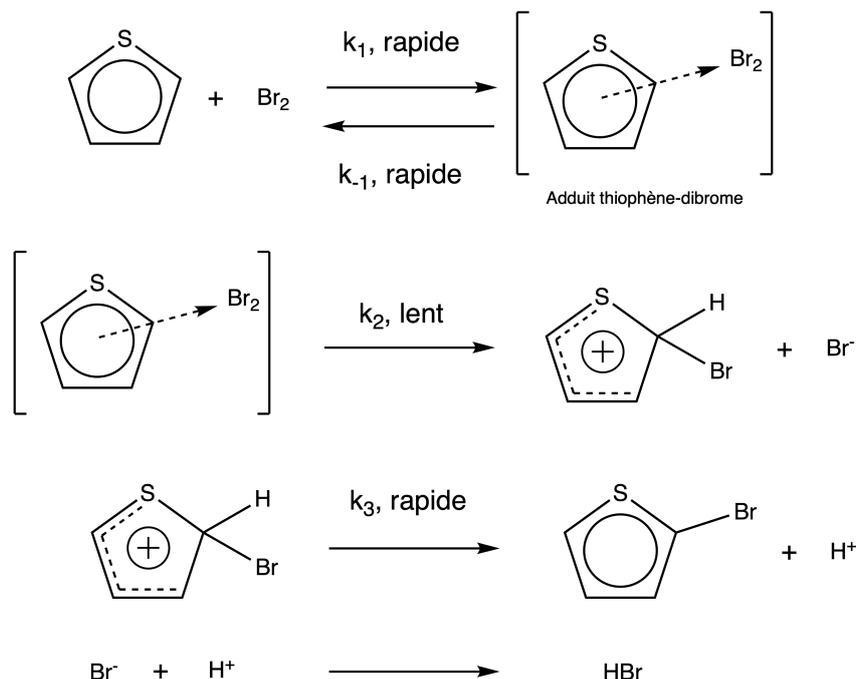


Figure 7 – Mécanisme pour la conversion du thiophène en bromo-thiophène.

58. Donner une autre approximation ou hypothèse que l'on peut faire sur le mécanisme global pour simplifier sa loi de vitesse globale. Expliquer.
59. Proposer dès lors une expression de la loi de vitesse de la réaction de bromation du thiophène, faisant intervenir les constantes de vitesse et/ou les concentrations en réactifs.

On cherche ensuite à étudier la différence de propriétés entre le thiophène et deux dérivés : le 3-méthylthiophène et le 3-bromothiophène. On réalise pour cela une étude (Table 7), à partir de concentrations initiales identiques en dérivé thiophénique et en dibrome, à quatre températures différentes, pour obtenir les valeurs associées de la constante de vitesse globale. Le solvant de réaction est l'acide acétique pur (appelé glacial) ou une solution d'acide acétique à 15 % en volume dans l'eau.

Température en °C	Constante de vitesse en L/(mol.s)			
	thiophène dans AcOH glacial	thiophène dans AcOH 15% dans l'eau	3-bromothiophène dans AcOH 15% dans l'eau	3-méthylthiophène dans AcOH glacial
18	0,08	22,23	1,2	55,5
26	0,13	33,26	2,21	69,44
34	0,19	45,14	3,76	83,33
42	0,26	61,32	6,02	104,1

Table 7 – Bromation de différents dérivés thiophéniques.

60. Donner la loi semi-empirique décrivant l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la température, en faisant apparaître l'énergie d'activation. En redonner l'expression en précisant les différents termes employés.

61. Calculer l'énergie d'activation pour chacun des quatre cas du tableau.
62. Expliquer l'évolution observée entre le thiophène, le méthylthiophène et le bromothiophène, en raisonnant sur les structures.
63. Proposer une explication pour la très grande différence de valeur pour la constante de vitesse relative au thiophène lorsqu'on change de solvant.

## Données supplémentaires à l'ensemble du sujet :

	1	2												13	14	15	16	17	18	
1	1H																			2He
2	3Li	4Be												5B	6C	7N	8O	9F	10Ne	
3	11Na	12Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar		
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr		
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe		
6	55Cs	56Ba		72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn		
7	87Fr	88Ra		104Rf	105Db	106Sg	107Bh	108Hs	109Mt	110Ds	111Rg	112Cn	113Nh	114Fl	115Mc	116Lv	117Ts	118Og		
			57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu			
			89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr			

Figure 8 – Tableau périodique avec mention du numéro atomique pour chaque élément.

On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Références

- [1] Joule, J. A. Thiophenes. In *Topics in Heterocyclic Chemistry*; Springer : 2014.
- [2] Turkoglu, G.; Emin Cinar, M.; Ozturk, T. *Topics in Current Chemistry* **2017**, *375*,.
- [3] Sonmez, G.; Sonmez Clifton, H. B.; Shen, C. K.; Wudl, F. *Advanced Materials* **2004**, *16*,.
- [4] Medved'ko, A.; Ivanov, V.; Kiskin, M.; Sadovnikov, A.; Apostolova, E.; Grinberg, V.; Emets, V.; Chizhiv, A.; Nikitin, O.; Magdesieva, T.; Kozyukhin, S. *Dyes and Pigments* **2017**, *140*, 169–178.
- [5] Kannappan, V.; Nanjan, M. . G. R. *Indian Journal od Chemistry* **1980**, *19A*, 1183-1187.

ANNEXE 1 : A rendre avec la copie

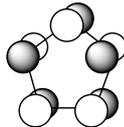
N° candidat : .....

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

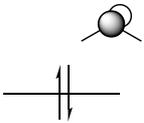
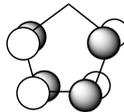
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



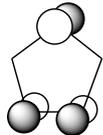
\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



\_\_\_\_\_

buta-1,3-diène

thiophène

soufre

