

DS3 – Cinétique et Oxydoréduction (PCSI) Chimie organique (PC)



Chaque problème sera rédigé sur une copie spécifique.
Le numéro du candidat sera clairement indiqué dans le coin supérieur droit de la copie.



Les trois problèmes proposés sont indépendants :

- Problème 1 : cinétique (PCSI)
- Problème 2 : oxydoréduction et solutions aqueuses (PCSI)
- Problème 3 : chimie organique (distribué au bout de 2h)

1 – Étude d'un catalyseur bifonctionnel

Les catalyseurs bifonctionnels sont des catalyseurs dont l'activité est proche de celle des enzymes. Ils agissent sur le substrat de façon concertée par deux de leurs sites en relation tautomérique. Leur activité catalytique, plus importante que celle des catalyseurs monofonctionnels équivalents, peut être attribuée à la capacité à échanger leur ion hydrogène sans former d'intermédiaire réactionnel doublement chargé. La 2-hydroxypyridine (figure 1, écriture simplifiée HP) est un exemple de catalyseur bifonctionnel dont l'activité catalytique a été très largement étudiée pour de nombreuses transformations.

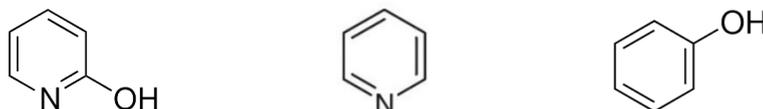


FIGURE 1 – Formules respectives de la 2-hydroxypyridine, de la pyridine et du phénol

Ce sujet débute par l'étude cinétique de la mutarotation du D-glucose, avec ou sans catalyse acido-basique, puis se prolonge par celle de la mutarotation du tétraméthylglucose TMG en présence de catalyseurs acide et basique monofonctionnels et du catalyseur bifonctionnel HP. Le sujet aborde ensuite la substitution nucléophile aromatique d'un atome de fluor par la pipéridine catalysée par l'HP.

A – Étude cinétique de la mutarotation du glucose, avec ou sans catalyse

Le D-glucose est représenté dans la figure 2.

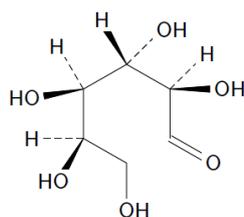


FIGURE 2 – Formule du D-glucose

Cette espèce à chaîne ouverte est largement minoritaire devant les espèces cycliques, nommées D-glucopyranose, formées par hémiacétalisation du D-glucose. Les stéréoisomères, étiquetés α et β , présentent un cycle à 6 atomes.

A1 – Hémiacétalisation du D-glucose

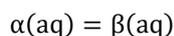
1. Représenter, en justifiant, les structures tridimensionnelles des deux stéréoisomères du D-glucopyranose formés par hémiacétalisation du D-glucose. Les représentations conserveront le plus possible les positions des atomes de la figure 2. Qualifier la relation de stéréoisométrie entre ces deux espèces.

A2 – Équilibre entre les deux stéréoisomères cycliques du D-glucose

Les pouvoirs rotatoires spécifiques des stéréoisomères α et β du D-glucopyranose valent, dans l'eau, à 25 °C et à la longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$, $[\theta]_{\alpha} = 112^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ pour le α -D-glucopyranose et $[\theta]_{\beta} = 18,7^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ pour le β -D-glucopyranose.

Une solution aqueuse fraîchement préparée du α -D-glucopyranose à la concentration en masse de $c_0 = 0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 25 °C est introduite dans une cuve de polarimètre, de trajet optique ℓ égal à 2 dm. Au cours du temps, le pouvoir rotatoire de la solution diminue progressivement jusqu'à se stabiliser à la valeur de $10,5^{\circ}$. Inversement, la même expérience menée dans les mêmes conditions en remplaçant l' α -D-glucopyranose par le β -D-glucopyranose, conduit à une augmentation du pouvoir rotatoire de la solution jusqu'à atteindre $10,5^{\circ}$.

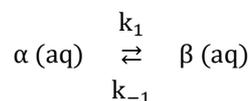
La transformation étudiée, nommée mutarotation, est modélisée, au niveau macroscopique, par la réaction d'équation :



2. Écrire la loi de Biot pour un mélange des stéréoisomères α et β en fonction des pouvoirs rotatoires spécifiques de ces espèces et de leurs concentrations à l'équilibre chimique. En déduire la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction à la température de 25 °C.

A3 – Étude cinétique de la mutarotation du glucose

Des mesures du pouvoir rotatoire au cours du temps permettent l'étude cinétique de la mutarotation. À l'échelle microscopique, cette transformation est modélisée par deux actes élémentaires opposés, l'un dans le sens direct de constante de vitesse k_1 et l'autre dans le sens opposé de constante de vitesse k_{-1} .



Des mesures du pouvoir rotatoire θ d'une solution aqueuse comportant initialement uniquement l' α -D-glucopyranose à la concentration en masse $c_0 = 0,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, placée dans une cuve de trajet optique $\ell = 2 \text{ dm}$, maintenue à la température de 25 °C ont été consignées dans le tableau 1.

$t \text{ (s)}$	120	240	300	370	520	650	850	1020	t_{∞}
$\theta \text{ (}^{\circ}\text{)}$	34,5	30,6	28,9	27,4	24,6	23,3	21,4	20,5	19,0

TABLEAU 1 – Pouvoir rotatoire de la solution aqueuse comportant initialement l' α -D-glucopyranose à la concentration $c_0 = 0,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

3. Écrire l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle de la concentration en masse c_{α} de l' α -D-glucopyranose dans le modèle microscopique proposé, en négligeant la présence de l'espèce en chaîne ouverte du D-glucose. L'équation différentielle doit faire intervenir la concentration initiale c_0 de l' α -D-glucopyranose, ainsi que les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} des actes élémentaires.

4. Montrer que, dans le modèle proposé, les variations temporelles du pouvoir rotatoire θ vérifient la loi ci-dessous dans laquelle la constante k s'exprime en fonction de k_1 et k_{-1} :

$$\ln\left(\frac{\theta - \theta_\infty}{\theta_0 - \theta_\infty}\right) = -kt$$

5. Dédire des mesures fournies dans le tableau 1 et du résultat obtenu à la question 2, les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

A4 – Catalyse acido-basique de la mutarotation du glucose

En solution aqueuse, la mutarotation est assimilable à une cinétique d'ordre 1 dont la « constante » de vitesse k est très dépendante des concentrations en ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- . Cette situation relève d'une catalyse acido-basique dite généralisée, la constante de vitesse k s'exprimant sous la forme :

$$k = k_0 + k_a[\text{H}_3\text{O}^+] + k_b[\text{HO}^-]$$

où k_0 , k_a et k_b ont des valeurs qui ne dépendent que de la température.

6. Interpréter l'origine de chacune des trois composantes de l'expression de la constante de vitesse k .
7. Montrer que la valeur de la constante de vitesse k passe par un minimum pour une certaine valeur du pH dont on fournira une expression littérale. Interpréter l'existence de ce minimum.

B – Activité catalytique bifonctionnelle de la 2-hydroxypyridine

La transformation en éthers méthyliques de l'ensemble des alcools du D-glucopyrannose fournit le TMG (acronyme de 2,3,4,6-tétraméthyl-D-glucopyrannose, figure 3) qui présente l'avantage d'être plus soluble que le D-glucose dans les solvants organiques.

La mutarotation du TMG est ici menée en solution dans le benzène à 25 °C. Cette étude permet de comparer l'efficacité du phénol et de la pyridine en tant que catalyseurs monofonctionnels sur la vitesse de mutarotation du TMG. L'activité catalytique du mélange pyridine-phénol a également été testée et confrontée à celle de la 2-hydroxypyridine HP, catalyseur bifonctionnel. Les résultats des mesures de la constante de vitesse k sont donnés dans le tableau 2.

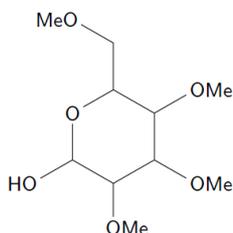


FIGURE 3 – Formule de la structure cyclique du TMG

[TMG] (mol·L ⁻¹)	0,09	0,09	0,09	0,09	0,091	0,091
[Phénol] (mol·L ⁻¹)		0,1		0,1		
[Pyridine] (mol·L ⁻¹)			0,1	0,1		
[HP] (mol·L ⁻¹)					0,000 99	0,099
10 ⁶ k (s ⁻¹)	1,3	1,7	6,1	131	143	3000

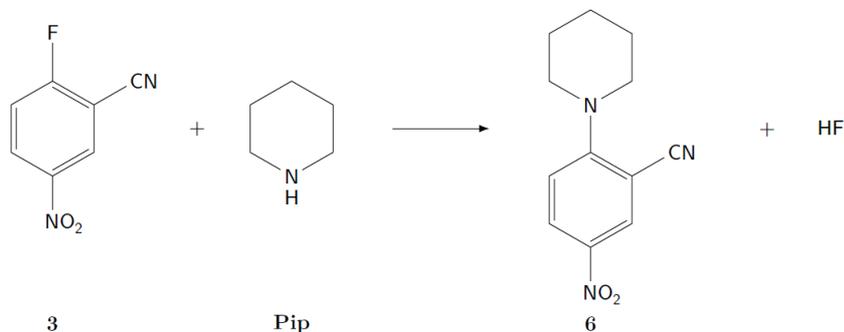
TABLEAU 2 – Valeurs de la constante de vitesse de mutarotation du TMG pour différents catalyseurs et mélanges de catalyseurs

8. Identifier les propriétés du phénol d'une part et de la pyridine d'autre part qui interviennent dans leur effet catalytique sur la mutarotation du TMG.
9. Comparer les performances des catalyseurs rassemblées dans le tableau 2.

10. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte du caractère concerté de l'action du catalyseur bifonctionnel HP dans la mutarotation du TMG.

C – Étude cinétique d'une substitution nucléophile catalysée par la 2-hydroxypyridine

La réaction étudiée dans cette dernière partie est la substitution nucléophile aromatique du fluor par la pipéridine, notée **Pip**, sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile **3** dans le chloroforme à 25 °C. L'équation de la réaction modélisant la substitution est reproduite ci-dessous.



Cette substitution procède selon un mécanisme d'addition nucléophile suivie par l'élimination d'un ion fluorure. Deux mécanismes compétitifs interviennent simultanément. Le premier (mécanisme A, figure 4) ne fait pas intervenir le catalyseur HP, contrairement au second (mécanisme B, figure 5). Les constantes de vitesses k_i indiquées font référence aux différents actes élémentaires. **IR** désigne l'intermédiaire réactionnel commun aux deux mécanismes.

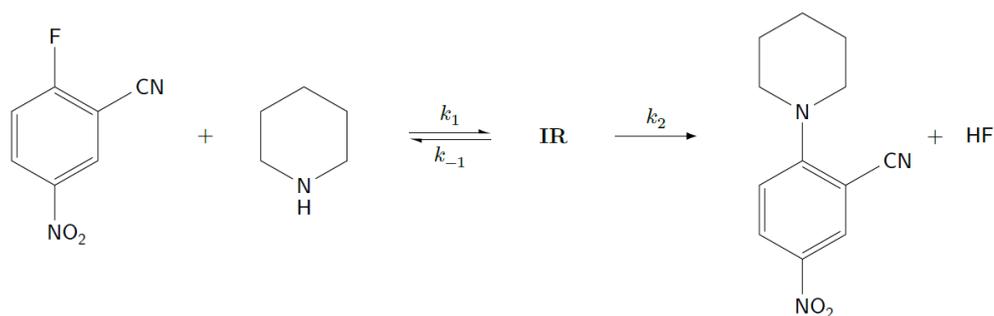


FIGURE 4 – Mécanisme A

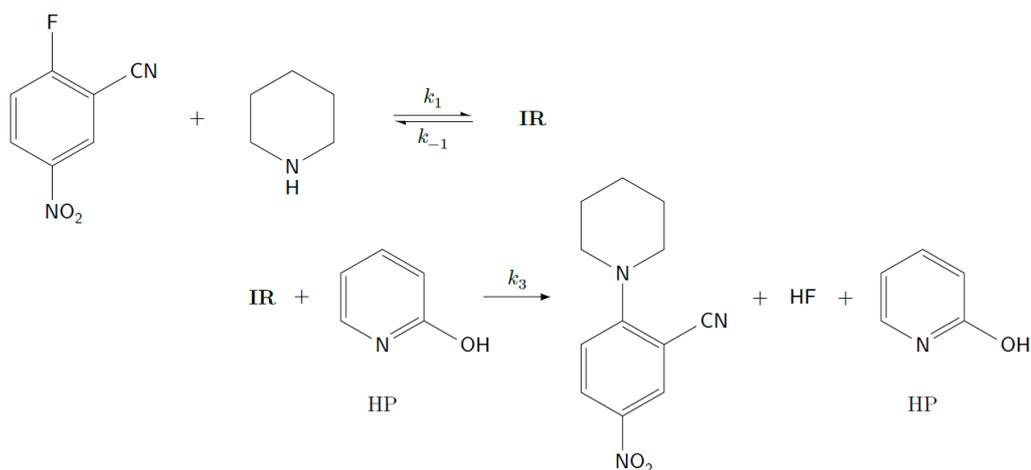


FIGURE 5 – Mécanisme B

11. Proposer une structure pour l'intermédiaire réactionnel **IR** formé par addition nucléophile de la pipéridine **Pip** sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile **3**. Montrer que les substituants cyano –CN et nitro –NO₂ et les positions qu'ils occupent favorisent cette addition nucléophile.

12. Rappeler les conditions d'application de l'approximation de l'état quasi stationnaire à un intermédiaire réactionnel. Appliquer cette approximation à **IR** en tenant compte de la réalisation simultanée des deux mécanismes.
13. Montrer que la vitesse de formation de l'espèce **6** s'exprime alors sous la forme $v = k_{app} \cdot [3] \cdot [Pip]$. Exprimer la constante apparente de vitesse k_{app} en fonction des constantes de vitesse k_i des actes élémentaires et de la concentration $[HP]$ apportée en catalyseur bifonctionnel HP.
14. Montrer que, selon les valeurs du rapport $k_{-1}/(k_2 + k_3[HP])$, le catalyseur HP s'avère efficace ou pas.

Le suivi cinétique de cette substitution nucléophile aromatique s'effectue par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 370 nm, longueur d'onde à laquelle seule l'espèce produite **6** absorbe.

Dans la cuve d'un spectrophotomètre thermostaté à 25 °C, sont mélangés 1 mL d'une solution de **Pip** dans le chloroforme à la concentration $[Pip]_0 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une quantité de HP variable. À une date prise comme origine, est ajouté dans la cuve, 1 mL d'une solution chloroformée de l'espèce **3** de concentration $[3]_0 = 2,67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les valeurs d'absorbance A du mélange sont relevées toutes les 30 secondes pendant une heure. Le graphique obtenu est reproduit à la figure 6.

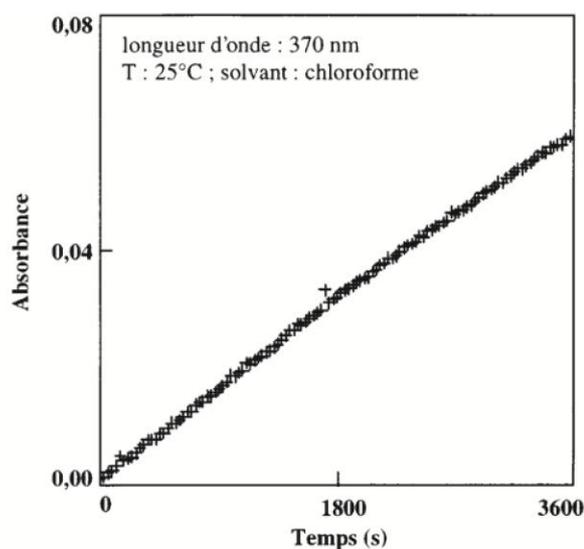


FIGURE 6 – Évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 370 nm et 25 °C

15. Montrer qu'en début de transformation, les modèles mécanistiques prévoient une évolution linéaire de l'absorbance de la forme : $A = k_{app} \cdot [Pip]_0 \cdot A_{fin} \cdot t$ où A_{fin} représente l'absorbance du mélange au bout d'un temps infini.
16. Conclure quant à la capacité de cette étude expérimentale pour valider la loi de vitesse établie précédemment.

2 – Traitement d'un minerai d'uranium

Dans tout ce problème, les solides sont considérés non miscibles.

L'uranium existe à l'état naturel sous forme d'uranite UO_2 ou de pechblende U_3O_8 . Afin de modéliser les opérations d'extraction de l'uranium à partir du minerai, le diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium (figure 7) à la température de 298 K est exploité.

Les frontières de ce diagramme ont été tracées pour une concentration totale en espèces dissoutes contenant de l'uranium égale à $C_t = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour toute espèce dissoute au niveau d'une frontière. Les espèces prises en compte sont : $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$, $\text{U}^{3+}(\text{aq})$, $\text{U}^{4+}(\text{aq})$, $\text{U}(\text{s})$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ et $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$.

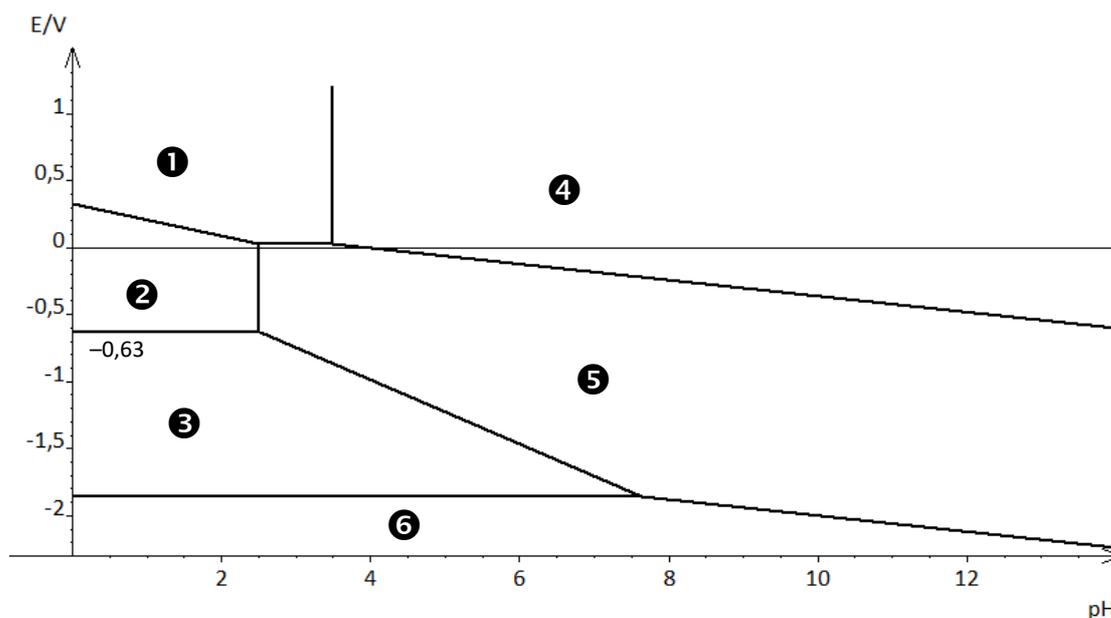


FIGURE 7 : diagramme potentiel-pH de l'uranium

17. Attribuer, en justifiant, chaque domaine du diagramme l'espèce correspondante et préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
18. Dédire d'une exploitation du diagramme, les valeurs du potentiel standard du couple $\text{U}^{3+}(\text{aq})/\text{U}(\text{s})$ et du produit de solubilité de l'hydroxyde d'uranium(IV) $\text{U}(\text{OH})_4$. Justifier par des calculs littéraux.
19. Déterminer le potentiel standard du couple ⑤/③ en utilisant les enthalpies libres standard conventionnelles associées à des demi-équations électroniques, des données fournies en annexe et du résultat de la question précédente.
20. Déterminer l'expression littérale et la valeur numérique du coefficient directeur de la frontière ③ et ⑤.
21. L'ion U^{3+} (concentration apportée égale à $C_t = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est introduit dans une soude de concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Nommer le phénomène observé. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette transformation.

Le principal minerai d'uranium est la pechblende. Il contient essentiellement l'oxyde U_3O_8 . Selon les gisements, la teneur en uranium n'est que de 1 à 2 kg d'uranium par tonne de minerai. Ce minerai est traité sur place pour concentrer l'uranium et éviter un transport coûteux et énergivore. Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage. Une fine poudre (granulométrie de 450 μm environ) est obtenue puis additionnée d'eau.

22. U_3O_8 est un oxyde dit mixte, c'est-à-dire qu'il est constitué d'un mélange de deux oxydes d'uranium simples. Montrer que le nombre d'oxydation moyen de l'élément uranium dans cet oxyde mixte reflète le fait qu'il soit constitué d'un mélange de deux oxydes. Identifier les oxydes d'uranium combinés dans la pechblende.

La poudre subit une attaque par l'acide sulfurique en présence de chlorate de sodium (Na^+ , ClO_3^-). Ce traitement utilise 1 à 2 kg de chlorate de sodium et 30 à 50 kg d'acide sulfurique par tonne de minerai.

23. Calculer le potentiel standard apparent du couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en fonction du pH et ajouter la droite frontière associée à ce couple au diagramme potentiel-pH de l'uranium fourni en annexe et à rendre avec la copie.
24. Sachant que l'acide sulfurique et le chlorate de sodium sont introduits en excès, prévoir qualitativement les espèces contenant l'uranium restant dans le système à l'état final.
25. Pour chaque oxyde simple constituant la pechblende, écrire l'équation de la réaction modélisant sa transformation par le traitement au chlorate de sodium en milieu acide. En déduire l'équation de dissolution de l'oxyde U_3O_8 ajustée avec un nombre stœchiométrique unitaire pour U_3O_8 .

En pratique, le minerai est traité à 70 °C environ pendant 6 à 7 heures. La solution obtenue comporte un certain nombre d'impuretés (notamment des cations métalliques Al^{3+} , Mg^{2+} ...) qui vont être éliminées par une série de procédés de précipitation sélective/filtration grâce à une solution d'ion carbonate dont le pH est ajusté à la valeur de 8,5.

Une solution contenant au moment de sa préparation $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions UO_2^{2+} et $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de dioxyde de carbone dissous [CO_2 , H_2O] est acidifiée de sorte que son pH devienne nul. Ensuite, le pH est augmenté progressivement par ajout d'une base forte suffisamment concentrée pour que la dilution soit négligeable.

La figure 8 représente les variations asymptotiques de la fonction $\log(s/C^\circ)$ en fonction du pH, s désignant la concentration totale en uranium(VI) en solution sous forme UO_2^{2+} ou $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

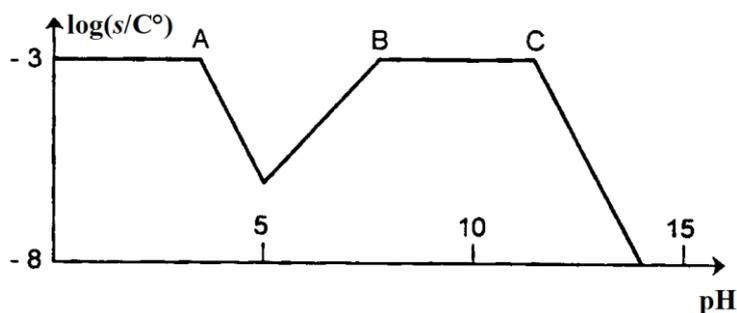


FIGURE 8 – Évolution asymptotique de la solubilité de l'uranium(VI) en fonction du pH

26. Calculer la valeur du pH correspondant au début de précipitation de $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ (point A).
27. Identifier l'espèce prépondérante contenant l'uranium(VI) entre les points B et C.
28. Au-delà du point C, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$ précipite à nouveau. Écrire l'équation de la réaction modélisant cette précipitation.

Soit une solution préparée de manière à avoir, outre l'ion carbonate, et avant toute transformation, l'ion uranyle UO_2^{2+} à la concentration $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et l'ion aluminium Al^{3+} à la concentration $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH est ajusté à la valeur 8,5.

29. Déterminer la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium à ce pH. Conclure quant à la capacité à séparer l'uranium et l'aluminium.

À l'issue de ces purifications, une solution concentrée de nitrate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ est obtenue, puis transportée vers des sites plus lointains afin d'y subir la suite des traitements.

Données du problème 2

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $\text{O} = 16,0 \text{ U} = 238,0$

Masse volumique de l'eau à 298 K : $\rho = 1,00 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$

A 298 K, $\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,059 \text{ V}$

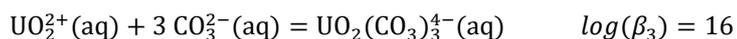
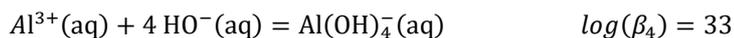
Potentiers standard d'oxydoréduction à 298 K :

	$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) / \text{U}^{4+}(\text{aq})$	$\text{U}^{4+}(\text{aq}) / \text{U}^{3+}(\text{aq})$	$\text{U}^{3+}(\text{aq}) / \text{U}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{ClO}_3^{-}(\text{aq}) / \text{Cl}^{-}(\text{aq})$
$E^\circ \text{ (V)}$	0,33	-0,63	-1,80	1,23	1,45

Produits de solubilité K_s à 298 K :

	$\text{UO}_2(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
$\text{p}K_s$	24	32

Constantes globales de formation de complexes β à 298 K :



Constantes d'acidité K_a à 298 K des couples dérivés du dioxyde de carbone dissous ($\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2(\text{aq})$)

$$\text{p}K_{a1} = 6,4 \quad \text{p}K_{a2} = 10,3$$

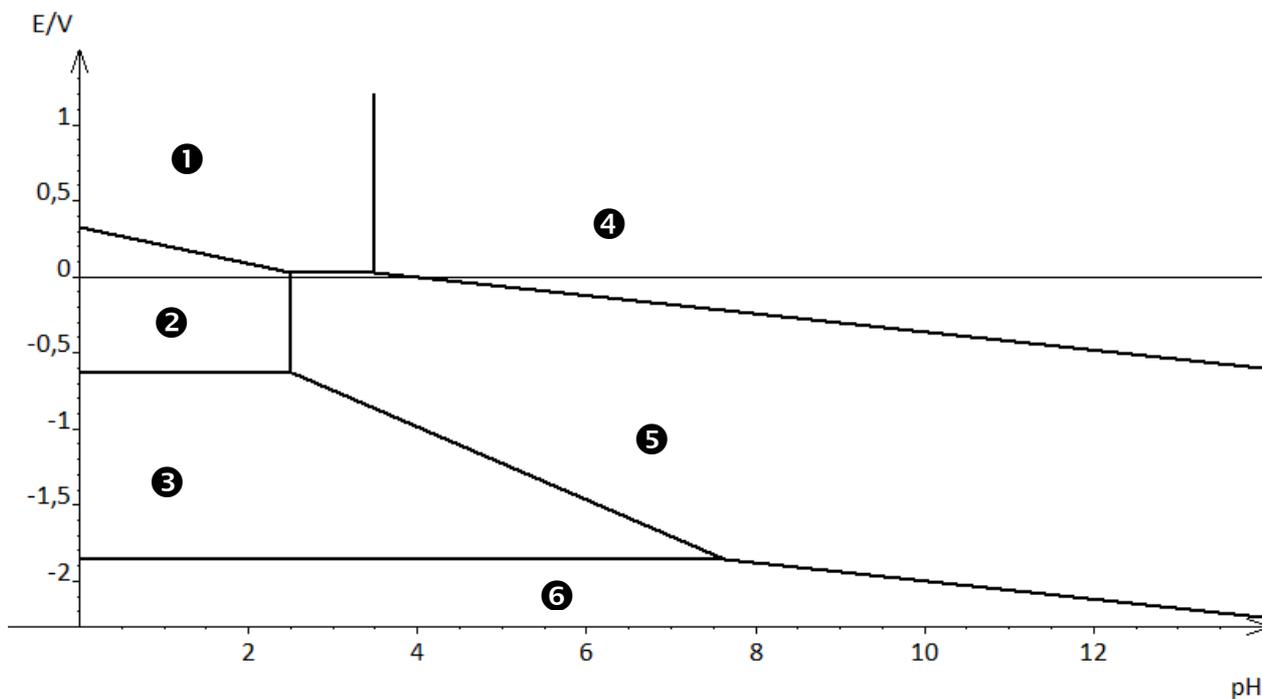


FIGURE 7 : diagramme potentiel-pH de l'uranium