

DS de Chimie n°6 - OPTION PC

Samedi 9 mars 2024

Durée : 3h

Calculatrices autorisées

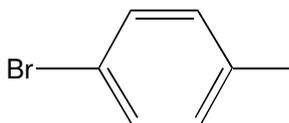
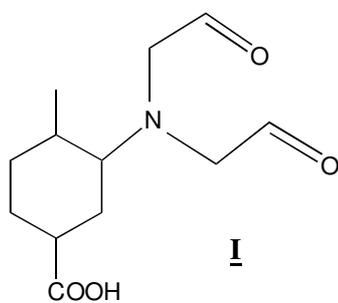
Les réponses doivent être encadrées ou soulignées. La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.

Les 2 problèmes sont indépendants.

LE PROBLEME 2 EST A TRAITER SUR LE SUJET - RENDRE LE SUJET AVEC LA COPIE !

PROBLEME n°1 : Synthèse d'un composé azoté (2 pages)

On se propose de synthétiser la molécule **I** ci-dessous à partir du 1-bromo-4-méthylbenzène, noté **A**.

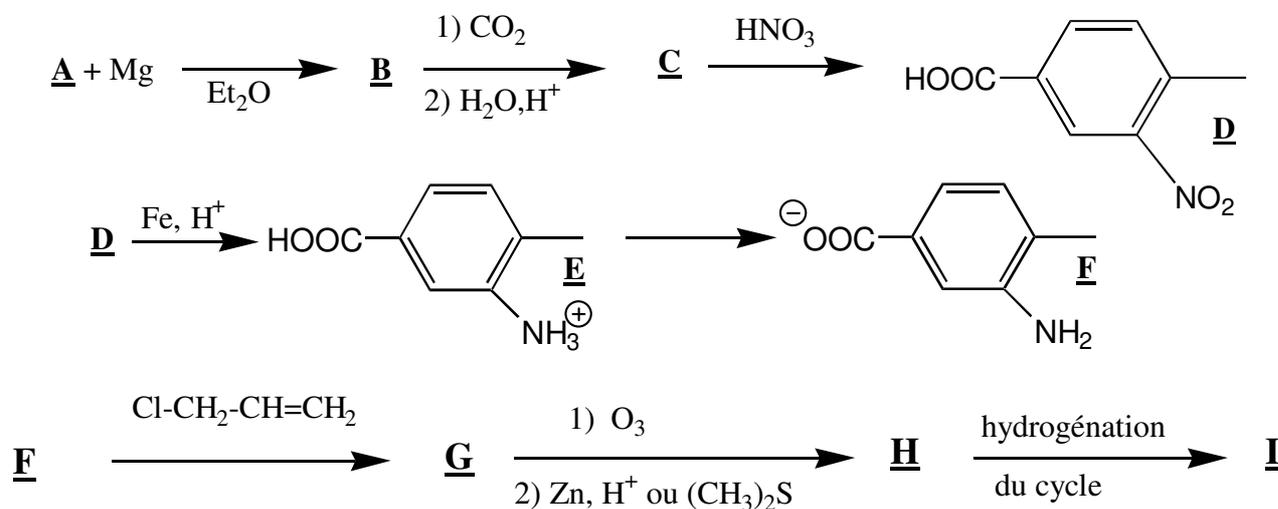


1) Préliminaire

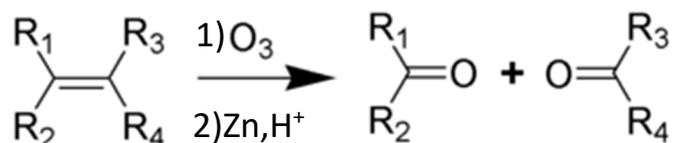
Le benzène peut être hydrogéné par le dihydrogène gazeux à pression et température élevées. On obtient le cyclohexane. Ecrire l'équation de la réaction.

2) Etude de la synthèse

Pour obtenir le composé **I** on réalise la suite de transformations suivantes :



- 2-a)** Ecrire les formules topologiques des composés **B** et **C**.
- 2-b)** Dessiner le montage utilisé pour la synthèse de **B** en justifiant les précautions expérimentales particulières à cette synthèse.
- 2-c)** Sous quel état physique utilise-t-on le dioxyde de carbone dans le passage de **B** à **C** ? Donner un schéma réactionnel pour la réaction entre **B** et le dioxyde de carbone, ainsi que l'équation de l'hydrolyse acide. Quel est l'intérêt d'être en milieu acide au cours de l'hydrolyse ?
- 2-d)** Le composé **C** étant solide, citer une méthode expérimentale permettant de l'identifier.
- 2-e)** * Question bonus à faire une fois que vous aurez fait tout le reste, hors barème * : Au cours de la réaction **D** → **E**, le fer est oxydé en ions Fe^{2+} . Ecrire l'équation associée à cette réaction.
- 2-f)** A quel type de réaction appartient la transformation **E** → **F** ?
- 2-g)** Ecrire une formule mésomère du composé **F** faisant intervenir le doublet non liant de l'azote. En déduire si **F** est meilleur ou moins bon nucléophile que la méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$. Justifier.
- 2-h)** L'action de **F** sur $\text{Cl-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ en excès conduit en fait à un mélange de produits liquides. Comment peut-on séparer au laboratoire un mélange de 2 liquides miscibles ?
- 2-i)** Donner la représentation topologique de **G** ainsi que le mécanisme de sa formation à partir de **F**.
- 2-j)** L'action de l'ozone O_3 suivie d'un traitement en présence de zinc s'appelle une ozonolyse réductrice et permet d'obtenir des cétones ou des aldéhydes à partir d'alcènes selon l'équation :



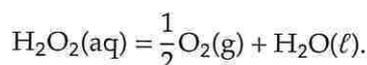
Donner la représentation topologique de **H**. Quel autre composé carbonylé obtient-on au cours de la transformation ?

- 2-k)** Combien de stéréoisomères de configuration possède le composé **I** ? Justifier. On représentera le stéréoisomère dont tous les descripteurs stéréochimiques sont R.

PROBLEME 2 :**Étude cinétique et mécanistique d'une réaction d'intérêt biologique**

Les dérivés réactifs de l'oxygène (DRO), tels que l'anion superoxyde O_2^- , le dioxygène singulet 1O_2 ou le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont des espèces chimiques à très forte réactivité capables d'oxyder les protéines, l'ADN et les membranes des cellules. Le peroxyde d'hydrogène endommage le matériel biologique notamment par le biais de la réaction de FENTON, laquelle aboutit à la production de radicaux hydroxyle et d'anions hydroxyde très réactifs. L'accumulation de ces espèces s'appelle le stress oxydant. Il aboutit à l'apparition de symptômes tels que l'inflammation des tissus, le dérèglement cellulaire par le biais de mutagenèse cellulaire, l'accélération du vieillissement cellulaire ou encore la carcinogénèse cellulaire. Les origines de ces espèces peuvent être multiples : l'exposition aux UV solaires, l'inactivation du système de protection contre les DRO par le biais de mutations, ou encore l'introduction d'espèces hautement réactives dans l'organisme tel que les nanoparticules. L'homéostasie (contrôle d'un paramètre physiologique autour d'une valeur con-signée) de la concentration en DRO est due à l'existence d'un système de contrôle comprenant les enzymes (superoxyde dismutase, catalase, glutathion peroxydase...), des protéines chaperons et des petites molécules (vitamine E, vitamine C...).

L'objectif de ce sujet est d'étudier une réaction d'intérêt biologique : la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par l'ion Cu^{2+} , selon l'équation



À la recherche d'inhibiteurs de cette réaction néfaste aux organismes vivants, un groupe de chercheurs espagnols a étudié *in vitro* ses caractéristiques cinétiques et mécanistiques, dans des conditions opératoires proches des conditions physiologiques.¹

Répondre aux questions directement dans les cases de ce document.

Ce problème est composé de trois parties largement indépendantes. Il est vivement conseillé de les aborder toutes, même partiellement. Elles peuvent être traitées dans un ordre quelconque, mais il est préférable de suivre l'ordre du sujet afin de mieux pouvoir appréhender les dernières questions.

Dans tout le problème, $[H_2O_2]_0$ et $[Cu^{2+}]_0$ désignent les concentrations *initiales* respectivement en peroxyde d'hydrogène et en ions cuivre (II).

⚠ Certaines questions (numéros barrés) ont été neutralisées. Ne pas y répondre sauf si vous avez terminé le reste.

¹ Joaquin F. PEREZ-BENITO, *J. of Organic Biochemistry* 2004, 98, 430.

1. Suivi de la cinétique

1.1. Technique utilisée

Le suivi de la cinétique réactionnelle est réalisé par titrage du peroxyde d'hydrogène par le permanganate de potassium. Cette méthode permet de réaliser de très nombreuses fois les mesures, avec une très bonne reproductibilité (écart relatif inférieur à 3 %).

- ✗ On donne les potentiels standard suivants, déterminés par rapport à l'électrode standard à hydrogène : $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}(\text{ESH}) = 1,51 \text{ V}$ et $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^{\circ}(\text{ESH}) = 0,68 \text{ V}$. Ajuster l'équation de la réaction entre MnO_4^- et H_2O_2 . Justifier que cette réaction est thermodynamiquement favorisée.

réaction support du titrage :



La réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène est réalisée à température et pH fixés. Le titrage est réalisé à intervalles de temps appropriés sur des échantillons de volume $V_a = 1,00 \text{ mL}$ par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique.

2. Quelle relation lie, à l'équivalence, le volume équivalent $V_{\text{éq}}$ et la concentration du peroxyde d'hydrogène présente à l'instant t dans le milieu réactionnel, notée $[\text{H}_2\text{O}_2]$? Cette relation devra entre autres être exprimée en fonction de C_b et V_a .

1.2. Application à la détermination de la vitesse initiale

Les données expérimentales sont exploitées en utilisant principalement la méthode des vitesses initiales. L'objectif de cette partie est de comprendre comment est déterminée la vitesse initiale de disparition du peroxyde d'hydrogène, pour des valeurs de concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène et en ions Cu^{2+} données. On admettra pour le restant du sujet que la vitesse initiale de disparition du peroxyde d'hydrogène est donnée, pour toute réaction, par :

$$v_{d,0} = - \left(\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \right)_{t=0}$$

3. À l'aide de la relation établie à la question 2, lier $v_{d,0}$ à $\left(\frac{dV_{\text{éq}}}{dt}\right)_{t=0}$.

4. À l'aide des données de la figure 1 et de la relation établie précédemment, déterminer la vitesse initiale de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Expliciter la démarche suivie.

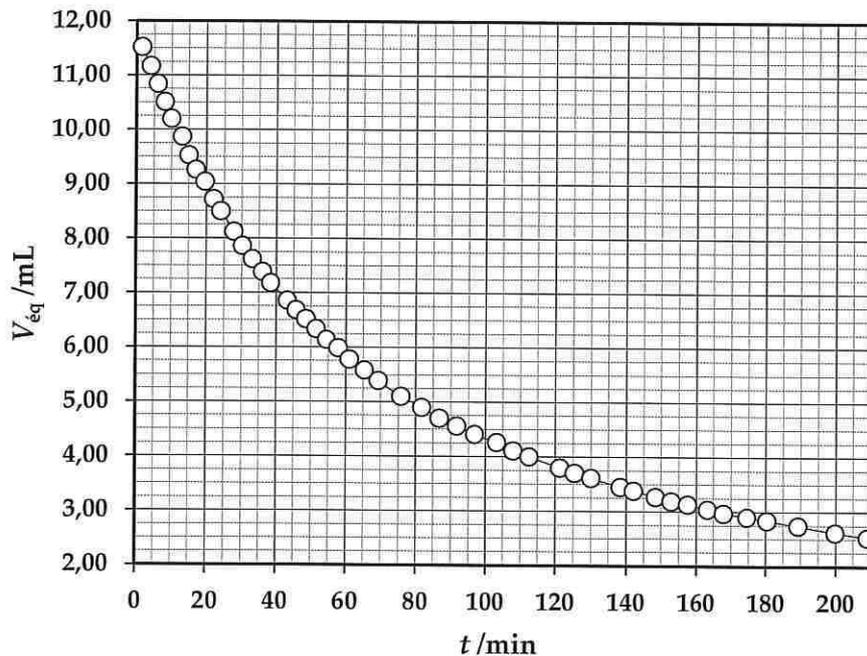


FIGURE 1 — Volumes équivalents obtenus à différents instants pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,64 \pm 0,02$ et $T = 35,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

~~1.3. Influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse initiale~~

~~La figure 2 a été obtenue en suivant, pour différentes concentrations initiales en ions Cu^{2+} , la démarche décrite précédemment. Plus précisément, pour obtenir chaque point ($[\text{Cu}^{2+}]_0; v_{d,0}$), les chercheurs ont tracé par interpolation plusieurs courbes $V_{\text{éq}} = f(t)$, desquelles ils ont tiré une valeur moyenne pour la vitesse initiale de disparition.~~

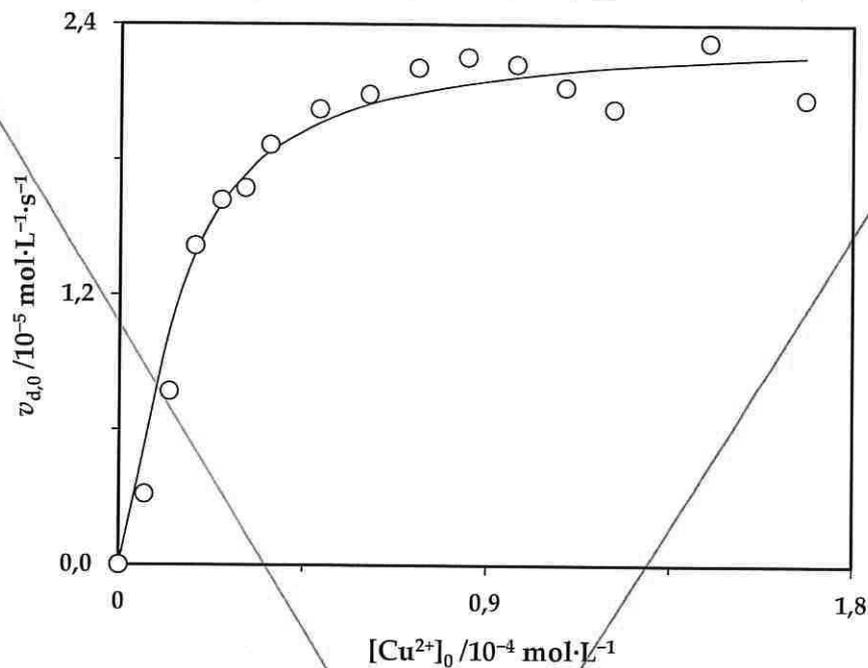
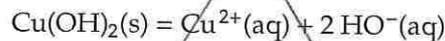


FIGURE 2 — Évolution de la vitesse initiale en fonction de la concentration initiale en ions Cu^{2+} , pour $[H_2O_2]_0 = 0,392 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,88 \pm 0,02$ et $T = 25,1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Le régime de saturation observé à la figure 2 pourrait être corrélé à l'existence de précipités d'hydroxyde de cuivre dans le milieu. Cette situation sera par la suite modélisée par la réaction de dissolution de l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$, d'équation



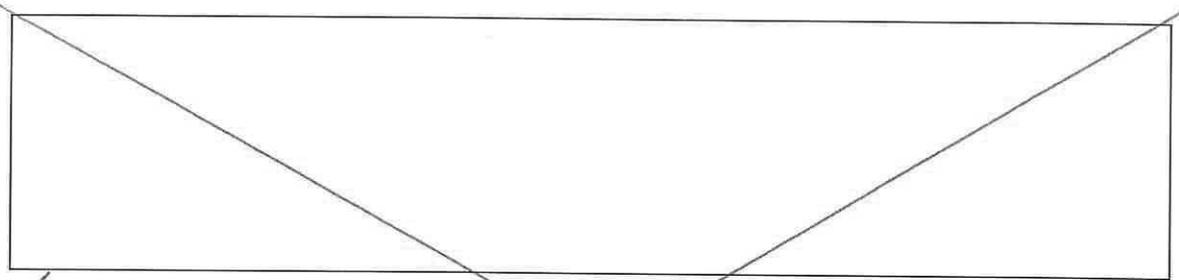
La constante thermodynamique associée à cette réaction est appelée produit de solubilité et est notée K_s . Elle est uniquement fonction de la température et vaut à $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $K_s(25 \text{ } ^\circ\text{C}) = 10^{-18,4}$.

On considère un système initialement constitué d'ions Cu^{2+} et HO^- dissous. Le solide $Cu(OH)_2$ existe à l'équilibre si et seulement si

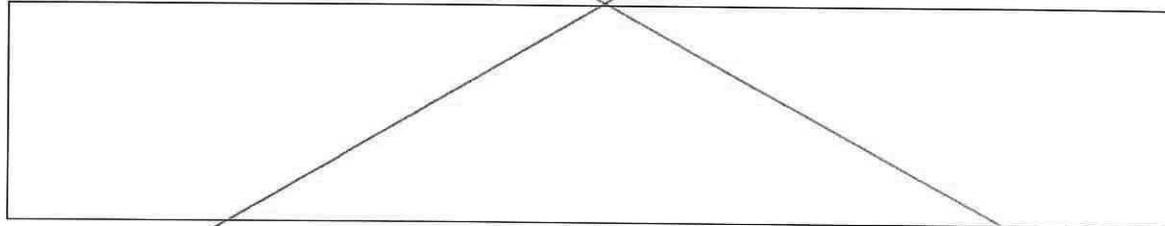
$$Q_{r,0} > K_s$$

où $Q_{r,0}$ est le quotient réactionnel *initial* associé à la réaction de dissolution.

- ✘ Exprimer le quotient réactionnel Q_r en fonction des concentrations des différentes espèces en solution. Déterminer la valeur minimale de la concentration initiale en ions Cu^{2+} pour laquelle le précipité $Cu(OH)_2$ apparaît, dans les conditions d'étude de la figure 2. Ceci est-il cohérent avec la figure 2? Une réponse précise est attendue.



6. En déduire la raison de l'existence de deux régimes différents sur la figure 2.



Sauf mention explicite, dans les conditions étudiées dans la suite de ce problème, la précipitation des hydroxydes de cuivre n'a pas lieu.

2. Détermination expérimentale de la loi de vitesse

2.1. Ordre partiel par rapport au substrat

Les auteurs ont cherché à déterminer l'ordre partiel par rapport au peroxyde d'hydrogène. Pour cela, la réaction a été suivie à 35,0 °C pendant 210 minutes (correspondant à 78 % du temps nécessaire pour décomposer 95 % du peroxyde d'hydrogène), en titrant par le permanganate de potassium 48 échantillons successifs. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.

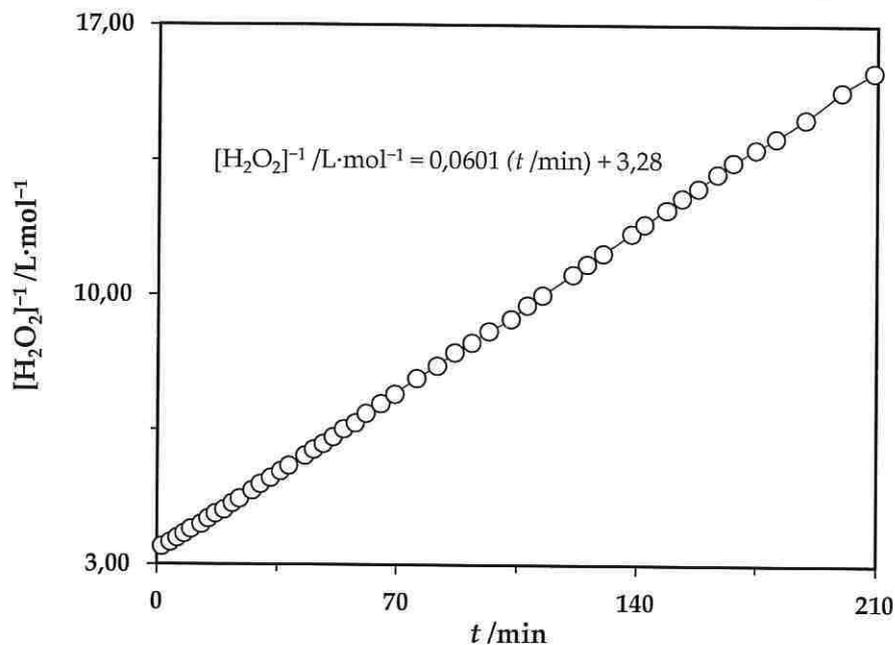


FIGURE 3 — Évolution temporelle de l'inverse de la concentration en peroxyde d'hydrogène, pour $[H_2O_2]_0 = 0,294 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[Cu^{2+}]_0 = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, à $pH = 6,64 \pm 0,02$ et $T = 35,0 \text{ } ^\circ C$. L'équation indiquée a été obtenue par une régression linéaire sur l'ensemble des points expérimentaux.

7. À partir de la figure 3, proposer, en précisant la méthode utilisée et en détaillant les calculs, une valeur pour l'ordre partiel par rapport à H_2O_2 .

Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente associée à cet ordre.

2.2. Ordres partiels par rapport au catalyseur

Le but de cette partie est d'explicitier la démarche suivie par les auteurs pour déterminer les ordres partiels possibles par rapport au catalyseur, l'ion Cu^{2+} . Dans le cadre de la méthode des vitesses initiales, on pose :

$$\alpha = \frac{d \ln v_{d,0}}{d \ln [\text{Cu}^{2+}]_0}$$

où α est un *ordre apparent* de réaction, qui dépend de la concentration initiale en ions Cu^{2+} . Cet ordre apparent a été déterminé pour différentes valeurs de $[\text{Cu}^{2+}]_0$, en traçant la tangente à la courbe obtenue à partir des points expérimentaux ($\ln[\text{Cu}^{2+}]_0$; $\ln v_{d,0}$), comme présenté à la figure 4.

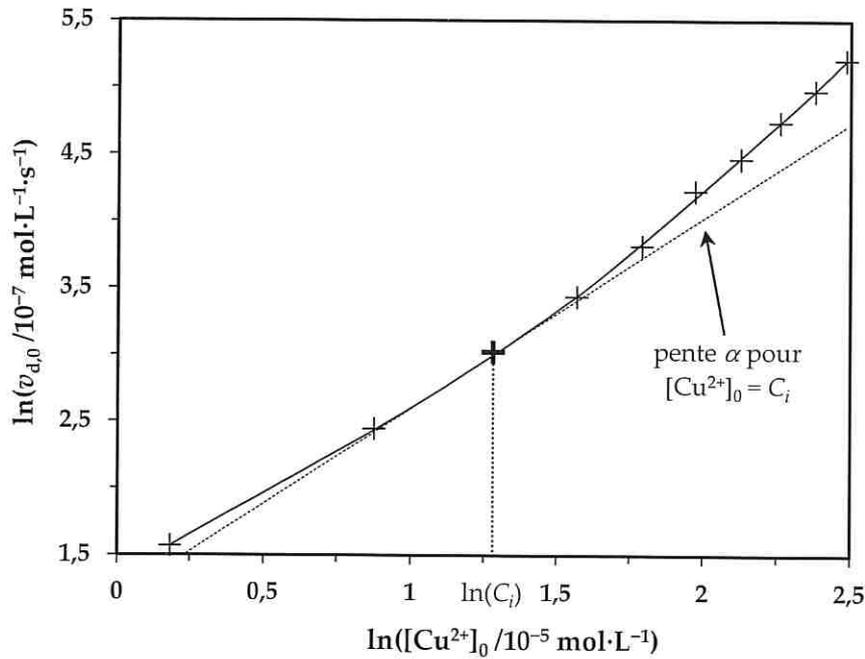


FIGURE 4 — Détermination graphique de l'ordre apparent α pour une valeur donnée de $[\text{Cu}^{2+}]_0$, notée C_i . Les points expérimentaux ont été obtenus pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,66 \pm 0,01$ et $T = 20,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les valeurs de α obtenues par la méthode ci-dessus sont rassemblées dans le tableau 1.

$[\text{Cu}^{2+}]_0 / 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	α
0,24	$1,32 \pm 0,04$
0,36	$1,45 \pm 0,03$
0,48	$1,60 \pm 0,06$
0,60	$1,95 \pm 0,15$
0,72	$1,96 \pm 0,18$
0,84	$1,83 \pm 0,14$
0,96	$2,05 \pm 0,03$
1,08	$2,08 \pm 0,06$

TABLEAU 1 — Valeurs de l'ordre apparent obtenues pour différentes concentrations initiales en catalyseur, pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,66 \pm 0,01$ et $T = 20,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'ordre apparent α peut être considéré comme résultant de la combinaison de plusieurs ordres initiaux.

8. On se limite dans un premier temps à une réaction décrite de la manière suivante :

$$v_{d,0} = k_1[\text{Cu}^{2+}]_0 + k_2[\text{Cu}^{2+}]_0^2.$$

En utilisant la relation

$$\frac{d \ln v_{d,0}}{d \ln [\text{Cu}^{2+}]_0} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0}{v_{d,0}} \times \frac{dv_{d,0}}{d[\text{Cu}^{2+}]_0},$$

démontrer que l'ordre apparent a pour expression :

$$\alpha = 1 + \frac{k_2[\text{Cu}^{2+}]_0}{k_1 + k_2[\text{Cu}^{2+}]_0}.$$

En déduire, sous la forme d'un intervalle, l'ensemble des valeurs possibles de α .

En s'appuyant sur les données du tableau 1, proposer pour la concentration en ions Cu^{2+} , un intervalle à l'intérieur duquel la loi de vitesse envisagée est valide.

9. On admet plus généralement que, pour tout entier n strictement supérieur à 2, si $v_{d,0}$ s'écrit sous la forme

$$v_{d,0} = \sum_{j=1}^n k_j [\text{Cu}^{2+}]_0^j,$$

alors l'ordre apparent α est compris entre 1 et n .

À partir des résultats présentés dans le tableau 1, déterminer le degré minimal n du polynôme

$$\sum_{j=1}^n k_j [\text{Cu}^{2+}]_0^j$$

pour une concentration en ions Cu^{2+} comprise entre $0,24 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1,08 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

10. ☒ Quelle méthode classique en cinétique chimique utilise la même représentation graphique que celle de la figure 4 ? Expliquer succinctement l'intérêt de la démarche décrite dans cette partie 2.2.

On considère pour la suite du sujet que la loi de vitesse initiale obtenue à la question 9 décrit l'ensemble des résultats expérimentaux. On se propose d'étudier par la suite la dépendance en température des coefficients k_j .

2.3. Influence de la température

Les auteurs ont étudié l'influence de la température sur les constantes cinétiques apparentes k_1 , k_2 et k_3 qui apparaissent dans la loi de vitesse initiale posée à la question 9. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

$T^{-1}/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3,245	3,295	3,345	3,405	3,465	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\ln k_1$	-1,380	-1,980	-2,580	-3,300	-4,020	à déterminer
$\ln k_2$	7,340	6,931	6,522	6,032	5,541	67,98
$\ln k_3$	16,65	16,32	15,98	15,58	15,18	55,62

TABLEAU 2 – Données cinétiques pour différentes températures,
pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,294 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $\text{pH} = 6,66 \pm 0,01$.

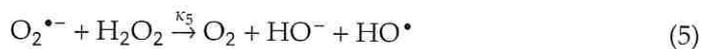
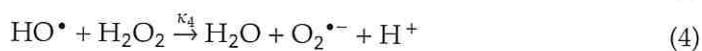
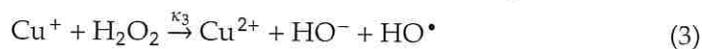
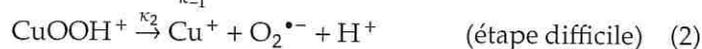
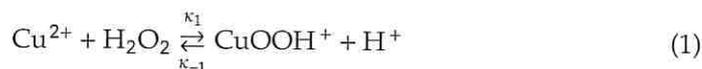
11. Donner la loi qui explicite la dépendance en température des constantes de vitesses. Préciser, pour chaque ordre, l'unité dans le système international du facteur pré-exponentiel qui apparaît dans cette loi.

12. À partir des données présentées dans le tableau 2, déterminer la valeur de l'énergie d'activation relative à la constante k_1 (on prendra $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour la constante des gaz parfaits). Commenter.

3. Discussion : modèle théorique

3.1. Étude mécanistique

Les chercheurs ont proposé le mécanisme suivant pour expliquer la disparition du peroxyde d'hydrogène :



- Les paramètres κ_i sont les constantes de vitesse des actes élémentaires (i).
- HO^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont des espèces chimiques appelées radicaux (le \bullet en exposant symbolisant un électron célibataire).
- $\text{O}_2^{\bullet-}(\text{ads})$ est l'anion superoxyde adsorbé sur les parois du réacteur. $\text{O}_2^{\bullet-}$ et $\text{O}_2^{\bullet-}(\text{ads})$ sont des espèces chimiquement distinctes et doivent être traitées comme telles.

On note v_i la vitesse de l'acte élémentaire (i), associé à la constante apparente de réaction κ_i .

13. Donner l'expression de la vitesse de disparition de H_2O_2 , que l'on notera v_d , en fonction des v_i .

14. On suppose que κ_1 est négligeable devant κ_{-1} . Montrer qu'alors $[\text{CuOOH}^+]$ vérifie les hypothèses de l'approximation des états quasi stationnaires (AEQS). En déduire une expression simplifiée de v_d .

15. En appliquant également l'AEQS aux intermédiaires Cu^+ , HO^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$, exprimer v_d en fonction de v_2 et v_5 .

16. Justifier que la concentration totale en catalyseur introduite peut s'écrire :

$$C_{\text{tot}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOOH}^+].$$

17. On suppose de plus que v_2 est négligeable respectivement devant v_1 et v_{-1} . Montrer que l'on peut alors considérer que la première étape, réversible, est un équilibre établi à tout instant. On donnera l'expression de sa constante d'équilibre K_1 en fonction des constantes de vitesse κ_1 et κ_{-1} .

18. Dédire des questions 16 et 17 l'expression de $[\text{CuOOH}^+]$ en fonction de K_1 , $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{H}^+]$ et C_{tot} , puis transformer cette expression pour faire apparaître la concentration en ions HO^- , supposée constante (on notera K_e le produit ionique de l'eau).

19. En utilisant le système d'équation trouvé à la question 15, trouver la relation de proportionnalité entre $[\text{CuOOH}^+]$ et $[\text{O}_2^{\bullet-}]$.

20. En déduire que la vitesse *initiale* de disparition du peroxyde d'hydrogène suit la loi suivante :

$$v_{d,0} = \left(3 + \frac{4\kappa_5[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{\kappa_6} \right) \cdot \frac{K_1 \kappa_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 [\text{HO}^-]}{K_e + K_1 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 [\text{HO}^-]} \cdot C_{\text{tot}}$$

Le mécanisme étudié rend-il compte des résultats expérimentaux du tableau 1 (voir page 7) ?

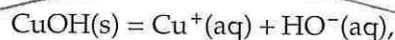
3.2. Confrontation aux résultats expérimentaux

Pour mieux rendre compte des résultats expérimentaux, le mécanisme étudié précédemment est complété par deux actes élémentaires, de constantes κ_7 et κ_8 . L'analyse du mécanisme global permet alors de retrouver les caractéristiques mises en évidence dans la partie 2. En particulier, lorsque la concentration en catalyseur est suffisamment élevée, la réaction suit approximativement la loi de vitesse suivante :

$$v_d = 4 \frac{K_1^2 \kappa_7 \kappa_8 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{HO}^-]^2}{\kappa_6 (K_e + K_1 [\text{H}_2\text{O}_2]) [\text{HO}^-]^2} \cdot C_{\text{tot}}^3$$

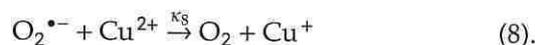
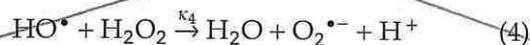
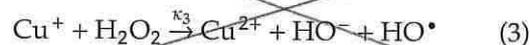
21. Selon une approximation qui sera précisée, montrer que l'on retrouve l'ordre partiel par rapport à H_2O_2 proposé dans la partie 2.1, pour $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

~~Dans la partie 1.3, l'hypothèse de l'apparition d'un régime de saturation causé par un précipité de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ avait été avancée. Des analyses plus poussées montrent qu'à haute concentration en ions Cu^{2+} , l'intermédiaire Cu^+ existe en quantité suffisante pour que l'équilibre de la dissolution de CuOH soit établi. Cet équilibre est associé à l'équation de réaction suivante :~~



~~dont la constante thermodynamique est notée K'_g .~~

Afin de comprendre ce régime de saturation, le mécanisme proposé à haute concentration en ions Cu^{2+} sera réduit aux étapes dites de propagation, étapes contribuant majoritairement à la vitesse de disparition en H_2O_2 . Celles-ci seront formulées, à haute concentration en ions Cu^{2+} , de la manière suivante :



22. ☒ Montrer que la vitesse de disparition de H_2O_2 admet une valeur maximale d'expression

$$v_{d,\max} = \frac{2\kappa_3 K'_s [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{HO}^-]}.$$

En quoi ce résultat confirme-t-il l'existence du régime de saturation ?

REMARQUE — Cette question est volontairement non guidée : il ne faut pas hésiter à se lancer dans sa résolution, même si elle n'aboutit pas. Les initiatives et les étapes du raisonnement suivi seront valorisées lors de la correction.

X