

DM1 – Chimie des solutions – Diagrammes E-pH A rendre lors du 1^{er} cours de chimie

Lors de la rédaction de votre devoir maison, au besoin servez-vous de vos notes de cours et soignez la rédaction : Toute réponse doit être un minimum justifiée, vérifiez l'ordre de grandeur de votre réponse, encadrez vos réponses Ce devoir reprend en grande partie, une épreuve de concours 2020.

I ÉTUDE D'UN CATALYSEUR BIFONCTIONNEL (CENTRALE)

L'objectif de cette partie est d'étudier les caractéristiques de la 2-hydroxypyridine (écrite de manière simplifiée HP), catalyseur bifonctionnel dont l'activité catalytique est très proche de celle des enzymes.

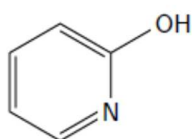


Figure 1 Formule de la 2-hydroxypyridine

Les catalyseurs bifonctionnels agissent sur le substrat par deux de leurs sites en relation tautomérique et de façon concertée. Leur activité catalytique, plus importante que celle des catalyseurs monofonctionnels, peut être attribuée à la capacité à échanger leur proton sans former d'ion dipolaire de haute énergie. La 2-hydroxypyridine, est un exemple de catalyseur bifonctionnel dont l'activité catalytique a été très largement étudiée dans de nombreuses réactions, en particulier la mutarotation du 2,3,4,6-tétraméthyl-D-glucopyranose (TMG), substrat dérivé du glucose, et certaines substitutions nucléophiles. Cette partie débute par une étude cinétique de la mutarotation du glucose, avec ou sans catalyse acido-basique, puis se prolonge par celle de la mutarotation du TMG en présence de catalyseurs acide et basique monofonctionnels et du catalyseur bifonctionnel HP. Elle s'achève par une substitution nucléophile aromatique du fluorure par la pipéridine catalysée par l'HP.

La forme ouverte du D-glucose est représentée figure 2.

En réalité, le glucose existe très majoritairement sous forme hémiacétal cyclique, nommé D-glucopyranose, cet hétérocycle comportant six chaînons.

I.A.1) Hémiacétalisation du D-glucose

Q 1. Écrire, en catalyse acide, le mécanisme de l'hémiacétalisation du D-glucose.

Q 2. Représenter la structure plane de la forme cyclique du D-glucopyranose produit lors de cette hémiacétalisation.

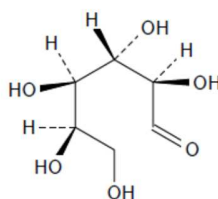


Figure 2 Forme ouverte du D-glucose

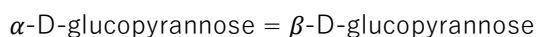
Q 3. Ce D-glucopyrannose existe sous forme de deux stéréoisomères de configuration : l' α -D-glucopyrannose et le β -D-glucopyrannose. Représenter ces deux stéréoisomères en adoptant pour le cycle une conformation chaise.

Q 4. Le β -D-glucopyrannose est la forme la plus stable. Identifier cette forme parmi ces deux stéréoisomères.

I.A.2) Équilibre entre les deux stéréoisomères cycliques du D-glucose

Les pouvoirs rotatoires spécifiques des deux stéréoisomères dans l'eau à 25 °C et à la longueur d'onde $\lambda = 589 \text{ nm}$ sont respectivement $[\alpha]_{\alpha} = 112^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ pour le α -D-glucopyrannose et $[\alpha]_{\beta} = 18,7^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$ pour le β -D-glucopyrannose. Lorsqu'on introduit une solution aqueuse fraîchement préparée contenant du α -D-glucopyrannose à la concentration de $0,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 25 °C dans la cuve de largeur 2 dm d'un polarimètre, on constate que le pouvoir rotatoire de la solution diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur constante de $10,5^{\circ}$. Inversement, si on réitère la même expérience dans les mêmes conditions en remplaçant au départ l' α -D-glucopyrannose par le β -D-glucopyrannose, on constate que le pouvoir rotatoire de la solution augmente jusqu'à atteindre $10,5^{\circ}$.

Q 5. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre associée à la réaction d'équation :

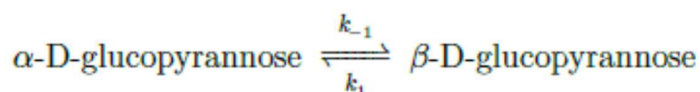


On pourra négliger la quantité de D-glucose présente sous forme ouverte.

Remarque : cette question est une résolution de problème et demande une réflexion plus poussée que la plupart des autres questions. En contre partie, les résolutions de problèmes de ce sujet comptent pour 1/3 du barème.

I.A.3) Étude cinétique de la mutarotation du glucose

Des mesures d'évolution temporelle du pouvoir rotatoire permettent l'étude cinétique de la réaction précédente qui peut être modélisée au niveau microscopique par deux actes élémentaires, l'un dans le sens direct de constante de vitesse k_1 et l'autre dans le sens inverse de constante de vitesse k_{-1} .



On effectue des mesures, à différentes dates t , du pouvoir rotatoire α d'une solution aqueuse comportant initialement de l' α -D-glucopyrannose à la concentration de $0,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, placée dans une cuve de largeur 2 dm, maintenue à la température de 25 °C. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

t (s)	120	240	300	370	520	650	850	1020	3600
α (°)	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 de l' α -D-glucopyrannose à la concentration de $0,182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Q 6. Dédurre, de ces résultats expérimentaux, les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} . Ces valeurs sont-elles compatibles avec la valeur obtenue à la question 5 ?

Remarque : cette question est une résolution de problème

I.A.4) Catalyse acido-basique de la mutarotation du glucose

En solution aqueuse, la réaction est très sensible à l'action catalytique des ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- . En partant du α -D-glucopyrannose, l'état d'équilibre est atteint avec une loi de vitesse du premier ordre, la constante de vitesse k s'exprimant sous la forme :

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

où k_0 , k_h et k_w sont des constantes dépendant seulement de la température et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ représentent la concentration molaire des ions correspondants.

Q 7. Interpréter chacun des termes de l'expression de la constante de vitesse k .

Q 8. Montrer que la constante de vitesse k passe par une valeur minimale pour une certaine valeur du pH dont on donnera l'expression littérale et interpréter l'existence de ce minimum.

I.B – Propriétés acido-basiques et forme tautomère de la 2-hydroxypyridine

La 2-hydroxypyridine est une base 10^4 fois plus faible que la pyridine et un acide 10^2 fois plus faible que le phénol.

Q 9. Déterminer, selon la valeur du pH, les formes acido-basiques prédominantes de la 2-hydroxypyridine en solution aqueuse. Présenter la réponse sur un axe gradué en pH.

La 2-hydroxypyridine (ou forme lactime), représentée figure 1 et notée **1a**, présente un équilibre de tautomérie avec une forme lactame (ou amide cyclique), la 2-pyridone, notée **1b**. De nombreuses études de l'équilibre de tautomérie (échange d'un unique proton) ont été effectuées, par diverses techniques d'analyse dont les spectrophotométries infrarouge et ultraviolette. L'analyse montre que la 2-hydroxypyridine **1** existe majoritairement en phase gazeuse sous la forme lactime **1a**, le rapport entre les formes lactime **1a** et lactame **1b** étant de 2,5/1. En solution, la constante d'équilibre de tautomérie entre la forme lactime **1a** et la forme lactame **1b** est estimée à 1000 dans l'eau et 10 dans le cyclohexane.

Q 10. Représenter la structure tautomère de la 2-hydroxypyridine, sous forme lactame **1b**.

Remarque : la notion de tautomérie est hors programme. Voici sa définition : Les tautomères sont des couples d'isomères de constitution interconvertibles par la réaction chimique réversible appelée tautomérisation. Dans la plupart des cas, la réaction se produit par migration d'un atome d'hydrogène accompagnée d'un changement de localisation d'une double liaison

L'équilibre de tautomérie de la 2-hydroxypyridine est étudié par spectrophotométrie ultraviolette. Les spectres d'absorption de différentes solutions sont enregistrés :

- solution à $6,01 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 2-hydroxypyridine **1** dans le chloroforme à différentes températures comprises entre 5 et 45° C ;

- solution de 2-méthoxypyridine **4** à $4,30 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le chloroforme à une température de 25°C ;
- solution de N-méthylpyridone **5** à $7,34 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le chloroforme à une température de 25°C .

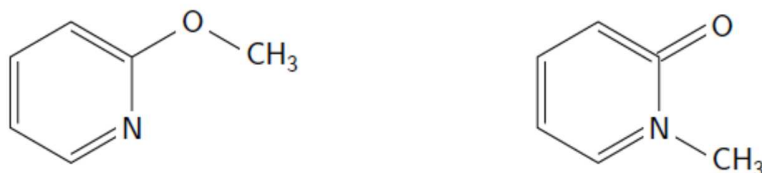


Figure 3 Formules de la 2-méthoxypyridine **4** et de la N-méthylpyridone **5**

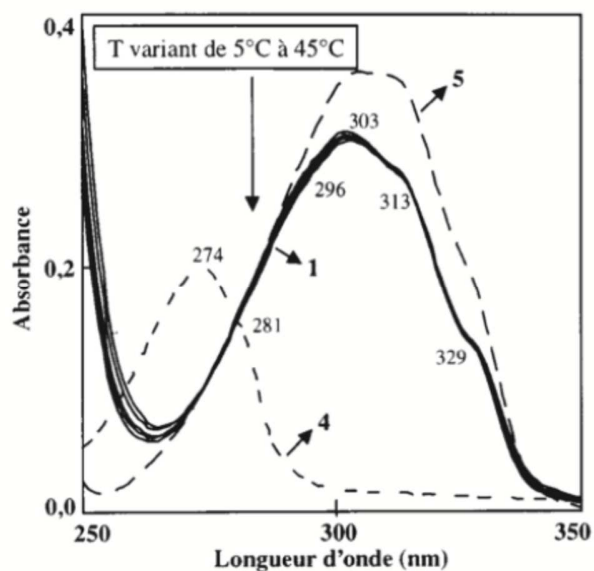


Figure 4 Spectre d'absorbance de la 2-hydroxypyridine **1**, de la 2-méthoxypyridine **4** et de la N-méthylpyridone **5**. Les nombres figurant à proximité des spectres correspondent à des maxima ; par exemple l'espèce **4** présente deux bandes d'absorption de maxima 274 nm et 281 nm

Les formes rigides de la 2-méthoxypyridine **4** et N-méthylpyridone **5** servent de modèles de référence respectivement pour la 2-hydroxypyridine et la 2-pyridone car leurs transitions électroniques sont très proches.

Q 11. Interpréter ces résultats en termes d'équilibre de tautomérie dans le chloroforme.

II) CAPACITE DE STOCKAGE ET DECOMPOSITION DU NABH₄ (CCINP)

La capacité de stockage massique en dihydrogène est calculée comme le rapport entre la masse de dihydrogène stockée et la masse de l'ensemble du système de stockage. Elle dépend de la quantité d'eau mise en jeu dans l'ensemble du système de stockage : l'eau servant à dissoudre NaBH_4 en ses ions et l'eau nécessaire à la réaction d'hydrolyse de BH_4^- . L'augmentation de la capacité de stockage en hydrogène est totalement dépendante de la réaction entre l'eau et le tétrahydroborate de sodium solide. Ainsi, la réaction entre le NaBH_4 solide et la quantité d'eau nécessaire entraîne la formation de métaborate de sodium NaBO_2 solide et fait passer la capacité de stockage massique en dihydrogène à une dizaine de pourcents en masse. Toutefois, cette dernière transformation n'aboutit jamais à la formation du métaborate de sodium anhydre, mais à la formation de borate de sodium hydraté, de formule $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. L'eau, en tant que réactif, est donc également « piégée » par le borate. La capacité de stockage en dihydrogène dépend alors directement du degré d'hydratation du borate de sodium formé, c'est-à-dire de la valeur de x . Plus le borate de sodium a un degré d'hydratation élevé, plus la capacité de stockage en dihydrogène est faible. Par exemple, elle chute à 5,5 % si l'on forme $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Une solution (S), dite « stabilisée », préparée à partir de 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, NaOH , à la concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dans laquelle est ajouté 36 g de NaBH_4 (limite de solubilité à 25 °C), a, quant à elle, une capacité de stockage massique en dihydrogène de quelques pourcents en masse.

Q1. Justifier, en exploitant le diagramme E -pH fourni en annexe, que l'anion BH_4^- est thermodynamiquement instable dans l'eau, et ce quel que soit le pH de la solution aqueuse.

Q2. Écrire l'équation de la réaction de décomposition de l'anion BH_4^- dans une solution aqueuse de pH fixé à 14 et évaluer, à 298 K, sa constante d'équilibre. En déduire la valeur de la capacité de stockage massique en dihydrogène de la solution aqueuse stabilisée (S) en supposant que la densité de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH est égale à 1. On ne tient pas compte, dans la question suivante, de la formation éventuelle de borate de sodium hydraté.

Q3. Écrire l'équation de la réaction de formation de dihydrogène à partir de NaBH_4 solide et de la quantité d'eau nécessaire entraînant la formation, supposée totale, de NaBO_2 solide. Calculer la valeur de la capacité de stockage massique de NaBH_4 solide.

Q4. Montrer, sans calculs supplémentaires, que la capacité de stockage massique de NaBH_4 solide diminue s'il y a formation de borate hydraté tel que $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Une solution aqueuse basique ($\text{pH} = 14$) de NaBH_4 peut être utilisée directement comme combustible anodique. Le compartiment anodique est pré-rempli ou alimenté en continu dans une « pile à borohydrure direct BH_4^-/O_2 ». Ce type de pile a une énergie spécifique théorique, ou énergie massique théorique, inférieure à celle de la pile à combustible H_2/O_2 , mais une efficacité de conversion énergétique supérieure. L'énergie spécifique théorique d'une pile est définie comme le rapport du travail utile maximal récupéré par le milieu extérieur sous forme de travail électrique par unité de masse.

Q5. Calculer, à 298 K et à $\text{pH} = 14$, la valeur de la force électromotrice de la pile à borohydrure direct BH_4^-/O_2 . En déduire la valeur de l'énergie spécifique théorique de la pile à borohydrure direct à cette température. On assimile, pour ce calcul, la masse de la pile à celle du combustible utilisé uniquement et on suppose un fonctionnement de la pile en mode générateur, dans les conditions standard.

Données à 298 K

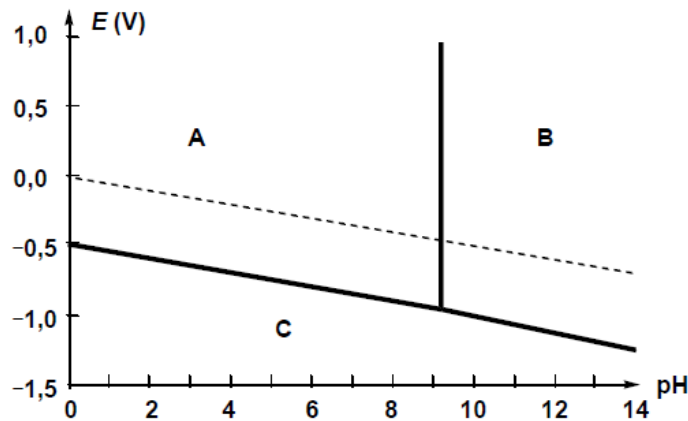
Constantes : Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 Constante des gaz parfaits : $R \approx 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $(RT/F) \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$ avec $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standard d'oxydoréduction E° en volt :

couple	$\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})$	$\text{BO}_2^-(\text{aq})/\text{BH}_4^-(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$
$E^\circ(\text{V})$	-2,70	-0,41	0,00

couple	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
$E^\circ(\text{V})$	+0,17	+1,23	+1,36	+1,96

Diagramme E -pH simplifié du bore construit en ne tenant compte que des espèces suivantes :
 $\text{BH}_4^-(\text{aq})$, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq})$ et $\text{BO}_2^-(\text{aq})$



La concentration totale des espèces dissoutes est égale à $c^\circ = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 La droite tracée en traits pointillés délimite une partie du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Constante d'acidité : $pK_a(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BO}_2^-) = 9,2$

Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$; $M(\text{B}) = 11$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Na}) = 23$