

CCP Chimie 2 PC 2007 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Laetitia Mony (ENS Ulm) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Ce sujet est composé de deux parties indépendantes, l'une de chimie générale, l'autre de chimie organique.

- La première partie propose l'étude des composés de l'uranium en restant très classique et proche du cours. Elle abrite trois sous-parties indépendantes.
 - La première traite de la thermochimie des composés de l'uranium. On s'y intéresse surtout aux diagrammes d'Ellingham et à leurs applications, mais on y trouve aussi des questions de thermochimie plus générale ainsi que des questions d'atomistique.
 - La deuxième sous-partie traite de l'étude du point de vue cristalochimique d'un oxyde d'uranium, l'uraninite. On y reprend l'ensemble des éléments servant à la description des solides pour ensuite examiner la notion de non-stœchiométrie. Celle-ci étant hors-programme, il est conseillé de ne l'aborder qu'à la fin de l'épreuve, s'il vous reste du temps !
 - Enfin la troisième sous-partie porte sur les composés de l'uranium en solution aqueuse par le biais des diagrammes potentiel-pH.
- La seconde partie, de chimie organique, est une synthèse d'un anticancéreux potentiel, le (-)-dactylolide. Cette synthèse est séparée en deux étapes consistant en la réalisation de deux motifs dont l'assemblage forme le (-)-dactylolide. Cette partie permet d'analyser l'ensemble des réactions de chimie organique vues en première et deuxième années.

Ce sujet est très classique et sans grande difficulté. Hormis la partie sur la non-stœchiométrie, les questions posées sont très proches du cours et abordent l'ensemble du programme de chimie de PC. Il constitue donc un excellent moyen de révision en fin d'année. Attention, sa longueur rend impossible de le traiter entièrement en quatre heures. Il faut notamment faire attention à certaines questions de la partie A qui sont plus longues qu'elles ne paraissent. En résumé, il faut être rapide et ne pas s'attarder sur les questions que l'on ne sait pas faire.

INDICATIONS

Partie A

- A.I.1 Quelles particules sont à l'origine des propriétés chimiques des éléments ?
- A.I.2 Le nombre d'oxydation maximal est le nombre d'électrons que l'uranium doit perdre pour obtenir la structure électronique du gaz noble le plus proche.
- A.I.3 Écrire la formule brute de U_3O_8 comme une combinaison linéaire de UO_2 et de UO_3 .
- A.I.4 Tracer la droite $y = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$. Pour $P_{O_2} = 1$ bar, est-on dans le domaine de corrosion de l'uraninite ?
- A.I.5 Exprimer l'avancement, puis la constante d'équilibre de la réaction en fonction de η .
- A.I.7 Calculer la variance du système à l'équilibre.
- A.I.8 Pour que la réaction de réduction de l'uraninite puisse se faire, il faut que l'affinité chimique de cette réaction soit positive.
- A.I.10 Plus la droite d'Ellingham d'un réducteur est basse en énergie, plus le réducteur est fort.
- A.II.2 Pour trouver le paramètre de maille, il faut considérer qu'il y a contact entre les anions et les cations dans la maille.
- A.II.3 Exprimer le fait que les anions ne doivent pas s'interpénétrer pour que la structure soit stable.
- A.II.4 Énumérer les différents types de sites présents dans une maille cristallographique. Lesquels sont inoccupés ?
- A.II.5 Comparer les masses volumiques des composés stœchiométrique et non stœchiométrique.
- A.II.6 Il y a un excès de charges négatives dans la maille. Pour conserver l'électroneutralité de la structure, que deviennent les ions U^{4+} ?
- A.III.7 Calculer le pH pour lequel $U(OH)_4$ pourrait précipiter.

Partie B

- B.I.6 Comparer les pouvoirs nucléophiles de I^- et de l'alcoolate issu du composé **6**. Ensuite comparer les pouvoirs nucléofuges de l'iode et du chlore.
- B.I.9 Discuter de la solubilité des différentes espèces mises en jeu dans la réaction de dihydroxylation.
- B.I.14 La réactivité de la liaison Si–O peut être comparée à celle de la liaison C–X des halogénoalcane.
- B.II.2 L'approche des réactifs suit la règle de l'endo.
- B.II.4 La conformation privilégiée est celle dans laquelle le substituant le plus gros est en position équatoriale.
- B.II.5 Pour passer du composé **12** au composé **13**, il faut former deux liaisons doubles C=C. Commencer à chercher comment transformer la fonction cétone en alcène.
- B.II.9 Chercher un proton dont la base conjuguée est stabilisée par mésomérie. La transformation du composé **15** au composé **16** passe par un état de transition cyclique à six centres.

A. ÉTUDE DE QUELQUES ASPECTS DE LA CHIMIE DE L'URANIUM ET DE SES COMPOSÉS

I. Les principaux minerais de l'uranium

A.I.1 Les deux isotopes naturels de l'uranium diffèrent par leur nombre de masse A , donc par le nombre de neutrons contenus dans leur noyau. On peut calculer ainsi le nombre de neutrons que contient chaque isotope de l'uranium :

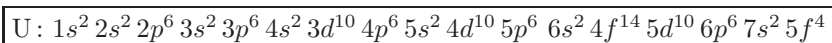
isotope	nombre de neutrons
${}_{92}^{235}\text{U}$	$235 - 92 = 143$
${}_{92}^{238}\text{U}$	$238 - 92 = 146$

Les propriétés chimiques d'un atome sont déterminées par celles de son cortège électronique et non de son noyau. Les deux isotopes ayant le même cortège électronique, on ne peut pas les différencier par leurs propriétés chimiques (réactivité, degré d'oxydation...). Par contre, on peut les différencier par leurs propriétés physiques (masse, radioactivité...).



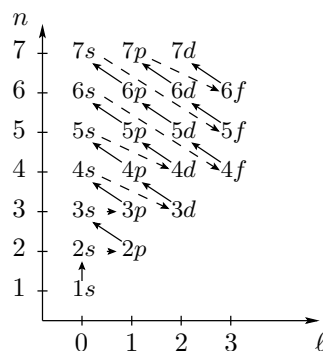
Cette question de cours paraît facile. Cependant, bien qu'élémentaire, le jury souligne que « la notion d'isotopie n'est qu'assez bien maîtrisée... Les étudiants ayant commis des erreurs se sont contentés d'indiquer une différence de nombre de nucléons entre les deux isotopes ou ont confondu propriétés physiques et chimiques ».

A.I.2 La règle de Klechkowski dit qu'à l'état fondamental, l'ordre de remplissage des sous-couches d'un atome polyélectronique est celui pour lequel $(n + \ell)$ croît. À $(n + \ell)$ égal, on remplit d'abord la sous-couche ayant le plus petit nombre quantique principal. L'uranium ($Z = 92$) a donc la configuration électronique suivante



L'uranium a donc six électrons de valence. De ce fait, son nombre d'oxydation maximal est +VI car à l'état +VI, l'uranium a perdu tous ses électrons de valence. L'uranium acquiert alors la structure électronique du gaz noble le plus proche. Cet état étant particulièrement stable, ceci explique pourquoi l'uranium est fréquemment rencontré à l'état d'oxydation +VI.

Ne pas hésiter à utiliser le moyen mnémotechnique ci-contre pour trouver l'ordre de remplissage des orbitales atomiques. Pour n'importe quel élément du tableau périodique (aux exceptions près).



A.I.3 Calculons les nombres d'oxydation de l'uranium dans les oxydes $\text{UO}_{2(s)}$, $\text{U}_3\text{O}_{8(s)}$ et $\text{UO}_{3(s)}$. L'oxygène est plus électronégatif que l'uranium. Si l'on suppose que les oxydes d'uranium sont des composés purement ioniques, l'oxygène est sous la forme de l'anion oxyde O^{2-} .

Soit x le degré d'oxydation de l'uranium dans chacun des oxydes. L'électronneutralité se traduit de la façon suivante :

espèce	neutralité	d.o.
UO ₂	$x + 2 \times (-2) = 0$	$x = +IV$
U ₃ O ₈	$3x + 8 \times (-2) = 0$	$x = 16/3$
UO ₃	$x + 3 \times (-2) = 0$	$x = +VI$

U₃O₈ est un oxyde mixte de UO₂ et UO₃, donc on peut poser

$$U_3O_8 = x UO_2 + y UO_3$$

En appliquant le principe de conservation de la matière à U et O, on obtient

$$\begin{cases} x + y = 3 \\ 2x + 3y = 8 \end{cases} \quad \text{soit} \quad \begin{cases} x = 1 \\ y = 2 \end{cases}$$

Ainsi,

$$U_3O_8 \text{ est constitué pour } 1/3 \text{ de } UO_2 \text{ et pour } 2/3 \text{ de } UO_3.$$

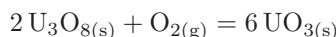
A.I.4 Calculer la droite d'Ellingham d'un couple oxydant/réducteur consiste à calculer la variation en fonction de la température de l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du réducteur, $\Delta_r G^\circ$. On a

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Dans l'approximation d'Ellingham, on néglige les variations de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ avec la température en dehors des changements d'états. On peut donc considérer que

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298K) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298K)$$

Application au couple UO_{3(s)}/U₃O_{8(s)} :



avec

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$$

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H_1^\circ = -2 \Delta_f H^\circ(U_3O_{8(s)}) - \Delta_f H^\circ(O_{2(g)}) + 6 \Delta_f H^\circ(UO_{3(s)})$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -194 \text{ kJ.mol}^{-1}$

De même l'entropie standard de réaction est

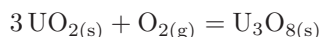
$$\Delta_r S_1^\circ = -2 S_m^\circ(U_3O_{8(s)}) - S_m^\circ(O_{2(g)}) + 6 S_m^\circ(UO_{3(s)})$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = -189 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

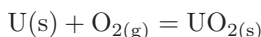
On a donc

$$\Delta_r G_1^\circ = -194 + 0,189 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

En suivant le même raisonnement, on trouve pour les couples U₃O_{8(s)}/UO_{2(s)} et UO_{2(s)}/U_(s) :



$$\Delta_r G_2^\circ = -320 + 0,156 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$



$$\Delta_r G_3^\circ = -1085 + 0,177 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$