

### 3.1b CHIMIE PC

#### I) REMARQUES GÉNÉRALES

Le sujet de l'épreuve de chimie 2016 de la filière PC comportait deux parties totalement indépendantes :

\* La première partie était consacrée à l'étude de l'urée. Cette partie permettait d'aborder plusieurs thèmes étudiés en classes de PCSI et PC, tels que molécules et solvants, description et évolution d'un système vers un état final, aspects thermodynamiques de transformations chimiques, évolution temporelle d'un système et mécanismes réactionnels. Cette partie se terminait par l'étude d'une électrolyse suivie d'une étude documentaire de la production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur.

\* La deuxième partie était consacrée à l'étude d'une synthèse du ( $\pm$ )-2-thiocyanato-*neopropylamine*. Dans cette partie, les candidats pouvaient aborder, entre autres, la stéréochimie des molécules organiques, l'étude d'une réaction de Diels-Alder (modélisation quantique et réactivité), la spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ , la réactivité des composés carbonyles et des organomagnésiens mixtes, l'étude d'un cycle catalytique et la stéréochimie de réactions d'élimination ou de substitution nucléophile.

Si la majeure partie du sujet a été abordée par les candidats, les questions 26 à 32 ont été les plus délicates pour eux. Malgré tout, bien des candidats ont fait preuve d'un esprit d'analyse remarquable et ont montré une bonne capacité à construire et exposer leurs raisonnements : ceci montre leur bonne préparation pour cette épreuve. Que ces brillant(e)s candidat(e)s soient ici félicité(e)s.

#### **Conseils aux futurs candidats**

De manière générale, nous rappelons que lorsqu'il est clairement demandé une justification dans une question, toute réponse sans justification ne rapporte aucun point. De plus, les candidats ne doivent pas hésiter à aborder des questions *a priori* plus longues car de nombreux points sont attribués aux étapes intermédiaires.

On rappelle également que, lorsqu'il est demandé de dessiner un schéma de Lewis (ou les formules mésomères d'une espèce), *tous* les doublets électroniques non liants, *toutes* les lacunes électroniques et *toutes* les charges formelles doivent être précisés sur *tous* les atomes, le cas échéant.

En revanche, pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent limiter l'écriture des doublets non liants, des lacunes électroniques et des charges formelles à la « partie réactive » de la molécule. Celle-ci englobe *tous* les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence *dans au moins une étape du mécanisme*.

Les correcteurs réitèrent leur conseil d'utiliser de la couleur (flèches de déplacement électronique, doublets électroniques et électrons célibataires) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles et déconseillent fortement de les écrire au crayon à papier ou au critérium.

Pour obtenir la totalité des points d'une question qui comporte une application numérique, il est nécessaire de mener tous les calculs à leur terme.

Enfin, pour la présentation des copies (qui est toujours globalement correcte), nous rappelons que la numérotation des questions selon l'ordre indiqué sur le sujet doit être systématique.

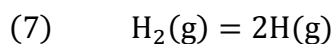
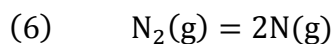
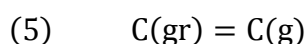
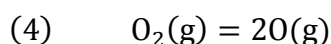
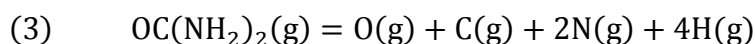
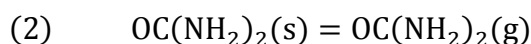
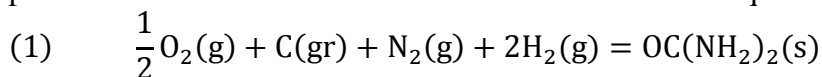
## 2) REMARQUES PARTICULIÈRES

Nous espérons que ces quelques remarques pourront être utiles aux futurs candidats.

### L'urée

**Q2 :** Il était important dans cette question de préciser les caractéristiques du soluté *et* du solvant pour expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau : l'urée est très soluble dans l'eau, solvant *polaire protogène*, car la molécule correspondante est *polaire* et peut établir plusieurs *liaisons hydrogène* avec des molécules d'eau.

**Q3 :** Bien des candidats n'ont pas écrit correctement l'équation de la réaction de formation de l'urée solide (équation (1) ci-dessous). De plus, on rappelle qu'il est essentiel de toujours préciser *l'état physique* des espèces intervenant dans les différentes réactions dont les équations sont :



On a (1) =  $\frac{1}{2} \times (4) + (5) + (6) + 2 \times (7) - (2) - (3)$  et comme les grandeurs standard suivent la même combinaison linéaire que les équations de réaction auxquelles elles se rapportent, on a :

$$\Delta_f H^\circ(1) = \frac{1}{2} \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{O} = \text{O}) + \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{C}(\text{gr})) + \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N} \equiv \text{N}) + 2 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H} - \text{H}) \\ - \Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{urée}) - \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C} = \text{O}) - 2 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C} - \text{N}) - 4 \times \Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{N} - \text{H})$$

Un nombre important de points a été attribué à cette question et la majorité d'entre eux concernait l'écriture des équations de réaction et de l'expression littérale de  $\Delta_f H^\circ(1)$ , ce qui ne demandait aucun calcul.

**Q6 :** On pouvait commenter le fait que  $\Delta_r S^\circ < 0$  en précisant que  $\Delta_r S^\circ$  a le même signe que  $\sum \nu_k(\text{g}) = -3$ , ou bien que dans le sens direct, on a diminution de la quantité de matière gazeuse, ou bien qu'on a diminution du « désordre moléculaire » car on consomme de la quantité de matière gazeuse, etc. Par contre la réponse « on a diminution du désordre » est trop vague donc incorrecte.

**Q7 :** Les nombreuses étapes de cette question très calculatoire ont souvent posé problème aux candidats : à  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\Delta_r G^\circ \simeq -133300 + \frac{300 \times 420}{126000} = -7,3 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$

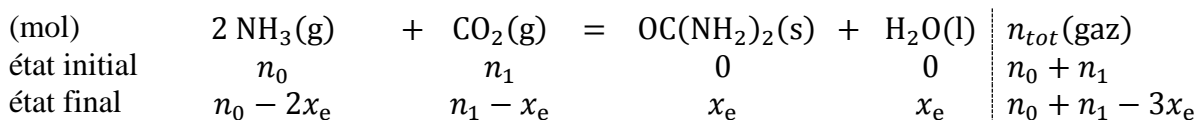
$$\Rightarrow \ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \simeq \frac{7300}{8 \times 300} = \frac{7300}{2400} \simeq 3, \text{ donc } \ln \sqrt{K^\circ} = 1,5 \Rightarrow \sqrt{K^\circ} = 4,4 \Rightarrow K^\circ \simeq 20.$$

$$\text{À } T = 323 \text{ K, } \Delta_r G^\circ \approx -133300 + \frac{323 \times 424}{136952} \approx 3,7 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \ln K^\circ \approx \frac{-3700}{8 \times 320} = \frac{-3700}{2600} \approx -1,4 \text{ or}$$

$\ln 4 \approx 1,4$  d'après les données en fin de sujet donc  $K^\circ \approx \frac{1}{4} = 0,25$ . La température d'inversion est telle que  $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ . Comme  $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) < 0 < \Delta_r G^\circ(323 \text{ K})$ , on s'attend à ce que :  $298 \text{ K} < T_i < 323 \text{ K}$ . Le calcul donne  $T_i = -\frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{1333}{4,30} = 310 \text{ K}$ .

**Q8 et Q9** : La réponse ne pouvait se réduire au simple énoncé du principe de modération de Le Chatelier. Conformément au programme de PC, il faut étudier la modification de la valeur de  $K^\circ$  ou de  $Q_r$  après perturbation pour en déduire l'évolution du système.

**Q10** : Même remarque que pour la Q7, les premières étapes – faciles – de cette question ont souvent posé problème aux candidats, de même que le calcul – plus difficile – de  $P_{\text{tot}}(f)$ .

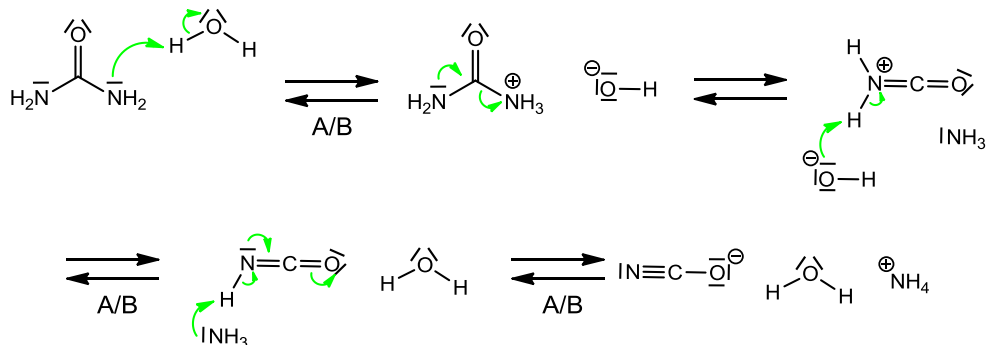


$$\text{À l'équilibre : } \frac{1}{x_{\text{NH}_3}^2 \times x_{\text{CO}_2}} \times \left(\frac{p^\circ}{P_{\text{tot}}}\right)^3 = K^\circ(T) = \frac{(n_0 + n_1 - 3x_e)^3}{(n_0 - 2x_e)^2 \times (n_1 - x_e)} \times \left(\frac{p^\circ}{P_{\text{tot}}}\right)^3$$

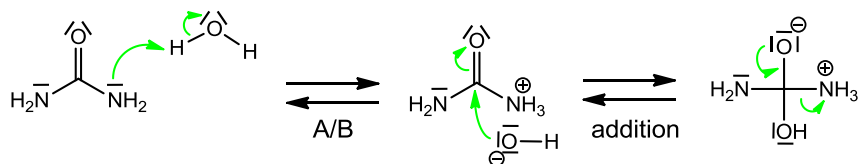
Si le rendement est de 90 %, alors  $\frac{x_e}{x_{\text{max}}} = 0,9$  or  $x_{\text{max}} = \text{Min}\left(\frac{n_0}{2}; n_1\right) = n_1 \Rightarrow x_e = 0,9 \times n_1 = 1,8 \text{ mol}$ . D'après la Q7, à  $T = 323 \text{ K}$ ,  $K^\circ(T) \approx 0,25$  donc :

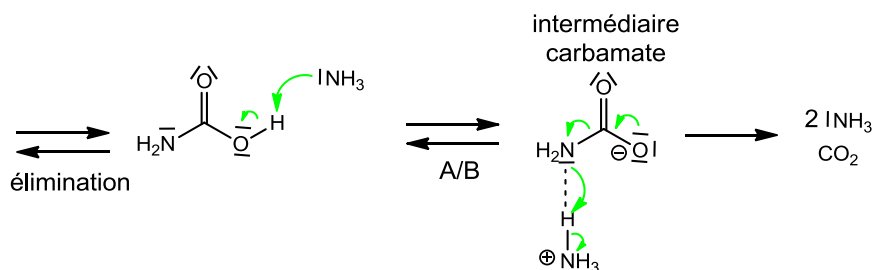
$$0,25 = \frac{(7 - 3 \times 1,8)^3}{(5 - 2 \times 1,8)^2 \times (2 - 1,8)} \times \left(\frac{p^\circ}{P_{\text{tot}}}\right)^3 \Leftrightarrow \left(\frac{P_{\text{tot}}}{p^\circ}\right)^3 = \frac{(7 - 5,4)^3}{(5 - 3,6)^2 \times 0,2 \times 0,25} = \frac{1,6^3 \times 4}{1,4^2 \times 0,2} = \frac{0,8^3 \times 4}{0,7^2 \times 0,1} = \frac{0,64 \times 8 \times 4}{0,49} \approx \frac{5,12 \times 4}{0,5} \approx 40 \Rightarrow \ln\left(\frac{P_{\text{tot}}}{p^\circ}\right) \approx \frac{\ln 4 + \ln 10}{3} \approx \frac{1,4 + 2,3}{3} = \frac{3,7}{3} \approx 1,2 \Leftrightarrow P_{\text{tot}}(f) \approx 3,2 \text{ bar}$$

**Q13** : La plupart des candidats ayant abordé cette question ont été récompensés, car les mécanismes proposés comportaient le plus souvent plusieurs étapes plausibles.



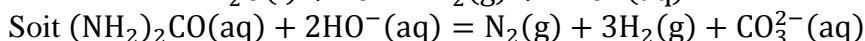
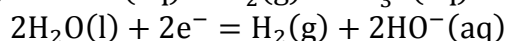
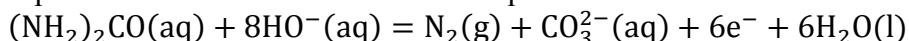
**Q14** : Même remarque que pour la Q13.





**Q20** : L'expression de  $h_{aj}$  était incorrecte dans 50 % des cas. En notant  $x_2$  l'avancement volumique ( $\text{mol L}^{-1}$ ) de la réaction 2, à l'état final,  $h_f = h_0 + h_{aj} - 2x_2$ . Comme  $[\text{CO}_2] = x_2$  et  $h = h_0 = \text{cte}$ , on a forcément  $h_{aj} = 2[\text{CO}_2]$ .

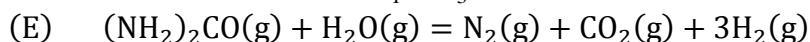
**Q22** : L'erreur la plus fréquente a été d'écrire dans les équations chimiques  $\text{HCO}_3^-$  à la place de  $\text{CO}_3^{2-}$ , ce qui n'a pas de sens en milieu fortement basique.<sup>1</sup>



Avantage : la ddp minimale à appliquer pour faire l'électrolyse est de  $-0,46 + 0,83 = 0,37 \text{ V}$

Tandis que pour l'électrolyse de l'eau, la ddp minimale est supérieure à  $1,23 - 0 = 1,23 \text{ V}$ ,<sup>2</sup> donc l'électrolyse de l'urée nécessite une ddp plus faible que l'électrolyse de l'eau ce qui est moins coûteux en énergie.

**Q26** : De manière surprenante, plus de 90 % des candidats n'ont pas écrit correctement l'équation de la réaction étudiée : les réactifs étant l'urée et la vapeur d'eau, on obtenait l'équation de la réaction en faisant la combinaison linéaire  $E = R_1 + R_3$  :



**Q27** : On souhaite éviter ou limiter les réactions qui consomment  $\text{H}_2$  ou l'urée :  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_7$ , sens direct,  $R_3$  sens indirect (ou  $R_{-3}$ ) et  $R_5$  (décomposition de l'urée en HCNO).

**Remarque** : 90 % des candidats ont répondu aux questions **28** à **32** par de la paraphrase.

**Q28** : Sur la figure 2, à  $T$  fixée, le rendement en  $\text{H}_2$  augmente avec le rapport S/C = eau/urée. En effet, d'après l'équation de réaction (E), un excès de  $\text{H}_2\text{O}$  déplace l'équilibre dans le sens direct.

$\Delta H \text{ ratio} = \frac{\Delta H_{\text{réformage urée par mol}(\text{H}_2)}}{\Delta H_{\text{diss. eau par mol}(\text{H}_2)}}$  diminue dans un premier temps (jusque  $T$  voisin de 850 K) car l'ensemble des réactions qui ont lieu sont globalement exothermiques (par exemple les réactions qui produisent  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , voir rendements fig.1) puis  $\Delta H \text{ ratio}$  augmente car le chauffage de l'eau en excès à des températures de plus en plus élevées n'est plus compensé par les réactions exothermiques.

**Q31** :  $\text{CaO}(\text{s})$  peut se carbonater (cf  $R_8$ ) ; la consommation de  $\text{CO}_2$  favorise alors  $R_3$  en sens direct et défavorise  $R_7$  en sens direct, ce qui est favorable à l'augmentation du rendement en  $\text{H}_2$ .

### Synthèse totale du ( $\pm$ )-2-thiocyanatoneopupekanane

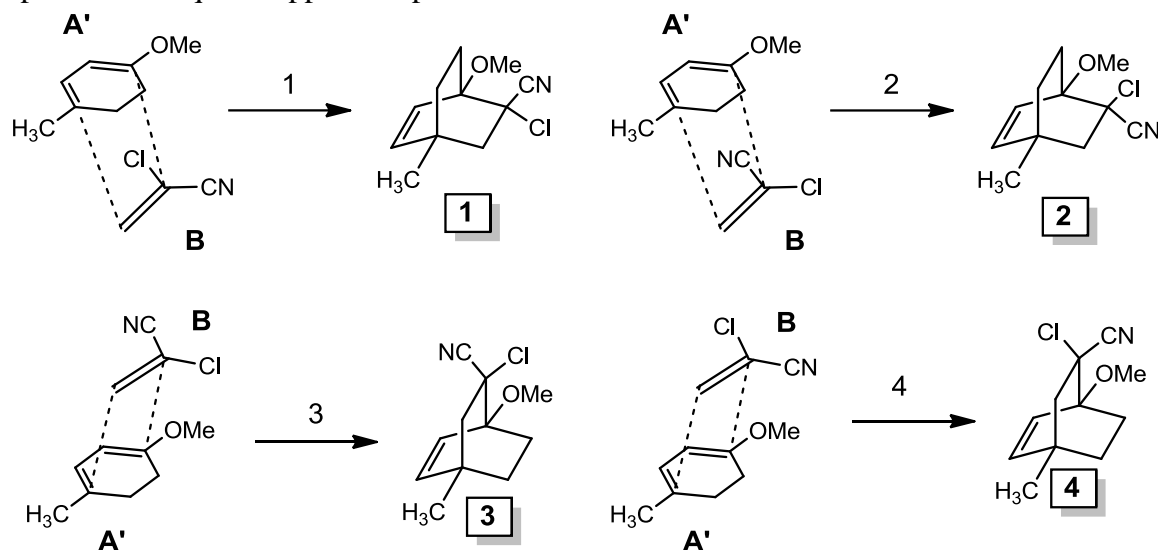
**Q36** : Plus de 80 % des réponses ont été incorrectes, y compris si l'ordre de priorité déterminé pour les atomes de rang 1 était correct : peut-être un problème de méthode ou de vision dans l'espace ?

**Q39** : La plupart des candidats ont déterminé correctement les OF de **A''** et de **B**. Et même s'il y avait une erreur dans la détermination de ces OF, les justifications correctes ont été validées.

<sup>1</sup> Il était pourtant précisé dans le sujet que le dioxyde de carbone « se retrouve sous forme de carbonate » !

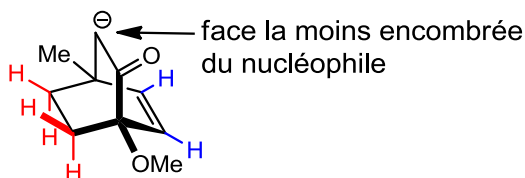
<sup>2</sup> Les valeurs pour l'eau sont données à  $\text{pH} = 0$

**Q40 :** Les réponses à cette question étaient souvent incomplètes. Les 4 stéréo-isomères de **C** correspondent aux quatre approches possibles entre **A'** et **B** :



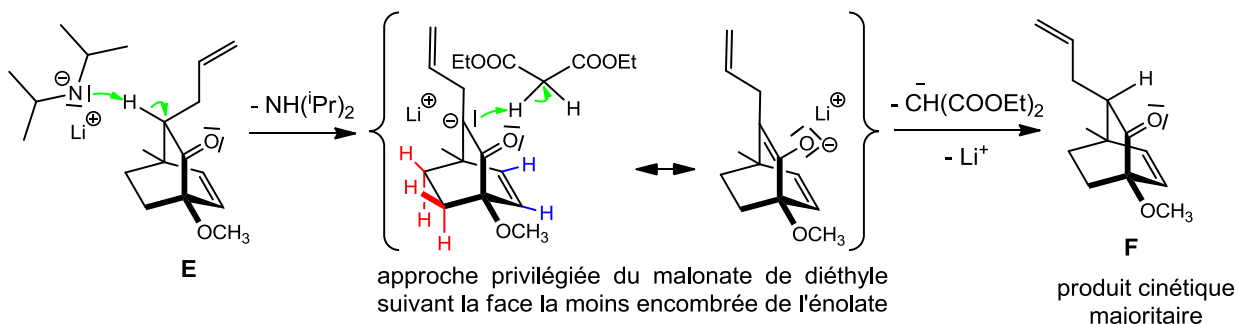
**Q41 :** Beaucoup d'erreurs dans cette question. Les approches 1 et 4 sont images l'une de l'autre dans un miroir plan : il y a finalement autant de **1** que de **4**, énantiomère de **1**. Idem pour les approches 2 et 3 : il y a finalement autant de **2** que de **3**, énantiomère de **2**. Les produits **1** et **4** sont par suite deux énantiomères obtenus en proportions identiques, idem pour **2** et **3**. Le produit **C** est donc un « double mélange racémique » optiquement inactif.

**Q47 :** Cette question délicate n'a pas eu beaucoup de succès. L'approche privilégiée de l'électrophile vers le nucléophile ( $S_N2$  sous contrôle stérique) se fait suivant la face la moins encombrée de ce dernier (cf les liaisons C-H en couleur dans la figure ci-dessous), *i.e.* du côté de la double liaison C=C.



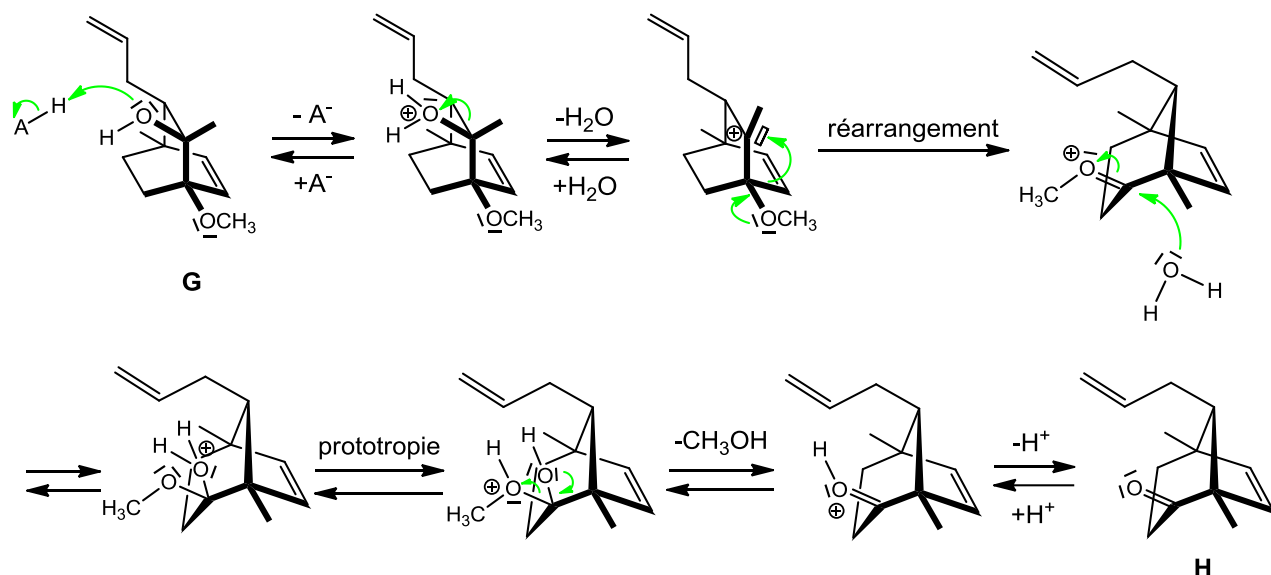
**Q48 :** Le mécanisme de la formation de **E** fait apparaître des étapes globalement non-renversables (déprotonation de **D** par le LDA, puis formation de **E** avec création d'une liaison C-C et précipitation de  $LiI$ ). L'interconversion entre **E** et **F** semble difficile car à très basse température ( $-90\text{ }^\circ C$ ), on peut penser que la déprotonation de **E** est beaucoup plus lente que celle de **D**, car **E** est plus encombré que **D** au niveau de l'atome de carbone en  $\alpha$  de  $C=O$  : la réaction est donc sous contrôle cinétique. Plus de 50 % des candidats ont répondu « contrôle thermodynamique ».

**Q50 :** Le malonate de diéthyle joue ici le rôle d'acide de Brønsted-Lowry suffisamment volumineux pour approcher préférentiellement l'énolate issu de **E** suivant sa face la moins encombrée.



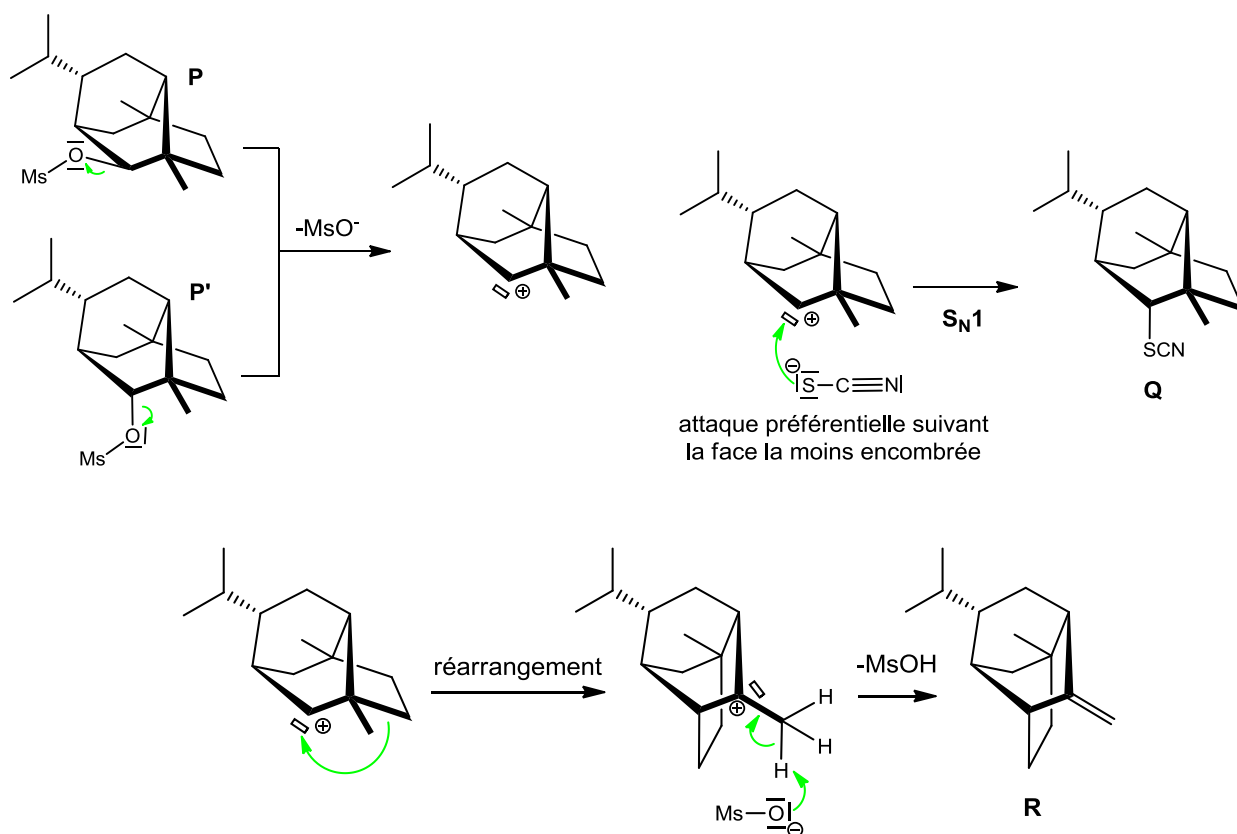
**Q52 :** Les trois premières étapes ont été trouvées par la plupart des candidats. C'est la quatrième

étape (attaque de l'eau sur l'alkylidène-oxonium) qui a posé le plus de problème.



**Q63** : Cette question a rarement été traitée correctement. **Q** est produit par substitution nucléophile et **R** est produit par élimination. Les deux diastéréo-isomères **P** et **P'** donnant le même produit de substitution, on en déduit que le composé **Q** ne peut pas être formé par une réaction stéréospécifique, ce qui exclut le mécanisme limite  $S_N2$ .

On passe donc par un ion carbénium qui peut être attaqué par le nucléophile  $SCN^-$  ( $S_N1$ ) ou peut se réarranger puis être déprotoné pour donner l'alcène **R**.



Comme à la **Q52**, le moteur du réarrangement de l'ion carbénium est l'obtention d'une espèce moins instable (ion carbénium tertiaire plus stable que l'ion carbénium secondaire dont il est issu, et tension de cycles réduite car on n'a plus que des cycles à 6).