

Mines Chimie PC 2016 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Augustin Long (ENS Lyon) ; il a été relu par Claire Besson (Docteur en chimie) et Alexandre Hérault (Professeur en CPGE).

Le sujet se compose de deux grandes parties indépendantes. La première porte sur la chimie générale, la seconde sur la chimie organique.

- La première partie s'intéresse à l'urée. Elle se compose de cinq sous-parties balayant de nombreux domaines de la chimie générale. Les deux premières traitent de thermodynamique autour de la formation de l'urée. La troisième propose une étude cinétique de la décomposition de l'urée, avec quelques questions mécanistiques. Les deux dernières décrivent la production électrochimique de dihydrogène à partir d'urée. La cinquième sous-partie demande une analyse documentaire de quelques figures d'une publication scientifique ; notons qu'elle est à la fois difficile et peu représentative des questions usuellement posées aux écrits : les candidats qui l'ont sautée ont probablement fait un choix sage.
- La seconde partie décrit la synthèse du (\pm)-2-thiocyanatoneopupekanane, une molécule possédant des propriétés antitumorales, avec un groupement isocyanate et une structure carbonée particulière fondée sur un squelette tricyclique dérivé de l'isotwistane. De nombreux thèmes sont abordés tels la réaction de Diels-Alder, la réactivité des dérivés carbonylés et des énolates associés ou encore l'étude d'un cycle catalytique. Plusieurs réactions mettant en jeu des transpositions sont aussi présentées.

Le sujet est long et contient des questions très variées. On y trouve de nombreuses questions proches du cours, qui en côtoient d'autres assez longues, soit par les calculs qu'elles demandent, soit par la réflexion qu'elles nécessitent, mais s'appuyant toujours sur l'analyse de documents ou sur des protocoles. En admettant au besoin certains résultats ou intermédiaires de synthèse, il était possible pour les candidats les plus rapides de balayer l'essentiel du sujet. Par ailleurs, les applications numériques demandées ne sont pas raisonnables car l'énoncé interdisait les calculatrices ; il fallait se limiter à des calculs d'ordres de grandeur.

INDICATIONS

Partie I

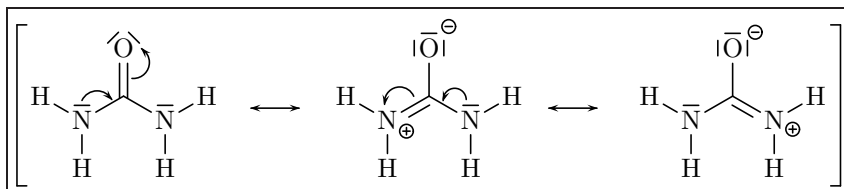
- 1 Ne pas oublier que les deux atomes d'azote participent à la délocalisation électronique.
- 2 Faire un bilan des différentes interactions moléculaires mises en jeu.
- 3 Préciser les phases des composés et écrire un cycle thermodynamique.
- 7 Utiliser la courbe $f(x) = \ln x$ fournie par le sujet et les propriétés de la fonction logarithme pour faire les applications numériques.
- 10 Faire intervenir les fractions molaires pour exprimer les pressions partielles. Trouver une relation entre les pressions totale et initiale et les quantités de matière. Se contenter d'un résultat littéral.
- 13 Comment éliminer un ion ammonium de la molécule ?
- 16 Ne pas oublier les coefficients stœchiométriques et la loi cinétique de Van't Hoff.
- 17 L'ajout d'acide concentré permet de négliger la dilution.
- 21 Exploiter les pentes du graphe $h_{aj} = f(t)$.
- 22 Quelle est la tension à appliquer pour réaliser l'électrolyse de l'eau ?
- 25 Comparer les équivalents d'électrons et de dihydrogène formé. Utiliser que 1 kWh vaut $3,6 \cdot 10^6$ J.
- 28 Analyser l'effet de l'ajout d'un constituant actif en excès.
- 30 Commenter les signes et valeurs des enthalpies standard de réaction.

Partie II

- 38 Comment justifier la stabilité d'une molécule ?
- 39 S'appuyer sur le document de l'énoncé pour le décompte électronique.
- 42 La rigidité du composé bicyclique rend les protons du cycle non magnétiquement équivalents et complexifie le spectre.
- 44 Penser à la température de la réaction.
- 45 Analyser l'électronégativité des éléments.
- 47 Comparer les environnements électroniques des atomes de carbone voisins.
- 50 La discussion est identique à la question 47, mais les réactifs sont différents.
- 51 Penser à la stéréosélectivité.
- 52 Le carbocation formé est analogue à celui de la déprotection des acétals. Conserver la molécule de départ pour la représentation du mécanisme, et procéder au « dépliement » à la fin.
- 56 La formule brute permet d'identifier la réaction. Quels régioisomères peut-on envisager et lesquels sont susceptibles de se former ?
- 59 Analyser les différences entre les deux carbonyles.
- 60 Commenter l'encombrement des faces d'attaque.
- 63 Quelle que soit la stéréochimie du réactif, le stéréoisomère obtenu avec le thiocyanate est le même. Quels commentaires faire sur le mécanisme ? Justifier la stabilité des intermédiaires formés. On pourra s'inspirer du mécanisme de la transposition pinacolique.

L'URÉE

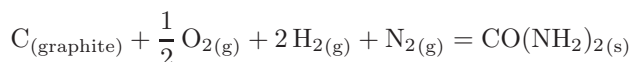
1 La formule de Lewis de l'urée est



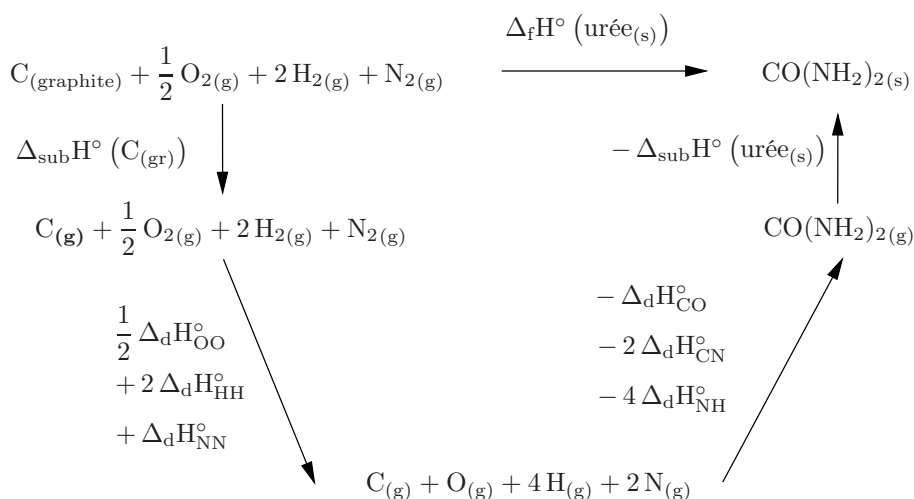
Pour les formes mésomères, la délocalisation électronique se fait des atomes d'azote vers l'atome d'oxygène, plus électronégatif.

2 L'urée est une molécule qui comporte un fragment carbonyle, mais aussi deux atomes d'azote liés à ce carbonyle. La différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène, plus électronégatif, crée un moment dipolaire pour cette liaison. Le caractère δ^+ de l'atome de carbone est aussi accentué par la présence des deux atomes d'azote plus électronégatifs. Par conséquent, la molécule d'urée est **polaire**. De plus c'est un composé **protique**. L'atome d'oxygène peut accepter une liaison hydrogène avec l'eau, tandis que les atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote peuvent donner une liaison hydrogène à l'atome d'oxygène de l'eau. Ces interactions moléculaires permettent d'expliquer la bonne solubilité de l'urée dans l'eau.

3 L'enthalpie standard de formation de l'urée solide est l'enthalpie de la réaction de formation de l'urée à partir des éléments la constituant pris dans leur état standard de référence. Elle s'écrit :



Par ailleurs, les enthalpies de dissociation de liaison correspondent aux enthalpies de réaction des réactions dans lesquelles les liaisons sont brisées, à l'état gazeux. Écrivons alors un cycle thermodynamique :



D'après la loi de Hess généralisée, on a

$$\begin{aligned}
 \Delta_f \text{H}^\circ (\text{urée}_{(\text{s})}) &= \Delta_{\text{sub}} \text{H}^\circ (\text{C}_{(\text{gr})}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{d}} \text{H}_{\text{OO}}^\circ + 2 \Delta_{\text{d}} \text{H}_{\text{HH}}^\circ + \Delta_{\text{d}} \text{H}_{\text{NN}}^\circ \\
 &\quad - (\Delta_{\text{d}} \text{H}_{\text{CO}}^\circ + 2 \Delta_{\text{d}} \text{H}_{\text{CN}}^\circ + 4 \Delta_{\text{d}} \text{H}_{\text{NH}}^\circ) - \Delta_{\text{sub}} \text{H}^\circ (\text{urée}_{(\text{s})})
 \end{aligned}$$

En remplaçant par les valeurs numériques on obtient

$$\Delta_f H^\circ (\text{urée}_{(s)}) = 720 + \frac{1}{2} \times 494 + 2 \times 431 + 946 \\ - (735 + 2 \times 293 + 4 \times 389) - 110$$

soit

$$\Delta_f H^\circ (\text{urée}_{(s)}) = -212 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx -200 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les applications numériques exactes ne sont pas raisonnables de tête. Dans la suite du corrigé, et par souci de précision, les valeurs exactes ont été obtenues à l'aide d'une calculatrice, et seuls les ordres de grandeur ont été déterminés de tête.

4 Il existe un grand écart entre la valeur calculée pour l'enthalpie standard de formation de l'urée solide à partir des énergies de liaison et la valeur expérimentale (d'environ 120 kJ.mol^{-1}). En effet, dans le calcul de l'enthalpie de réaction faisant intervenir les énergies de liaison, on ne prend pas en compte **la délocalisation électronique** sur la force de liaison. Or, cette délocalisation modifie les énergies des liaisons entre atomes dans l'urée. Dans l'urée, ces énergies ne sont donc pas égales à celles tabulées et données pour deux atomes isolés.

La différence entre les deux valeurs permet d'avoir accès à l'énergie de stabilisation (énergie de résonance) créée par la délocalisation électronique dans l'urée.

5 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{OC}(\text{NH}_2)_2_{(s)}) + \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 2 \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3_{(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2_{(g)})$$

Numériquement, $\Delta_r H^\circ = -333,2 - 285,8 + 2 \times 46,1 + 393,5$

soit

$$\Delta_r H^\circ = -133,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \approx -130 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de cette réaction étant négative, la réaction est **exothermique**.

6 Par définition,

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ (\text{OC}(\text{NH}_2)_2_{(s)}) + S^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 2 S^\circ (\text{NH}_3_{(g)}) - S^\circ (\text{CO}_2_{(g)})$$

Ainsi $\Delta_r S^\circ = 104,6 + 69,9 - 2 \times 192,3 - 213,6 \approx 175 - 600$

d'où

$$\Delta_r S^\circ = -423,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \approx -425 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

L'entropie standard de la réaction est fortement négative. En effet, il y a 3 molécules de gaz pour les réactifs contre une de liquide et une de solide pour les produits. Comme le désordre diminue lors de la réaction, il y a baisse de l'entropie au cours de la réaction, ce qui se traduit par une entropie standard de réaction négative.

7 L'enthalpie libre standard de la réaction, à la température T, est liée à l'enthalpie de réaction et à l'entropie de réaction par la relation

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

Par hypothèse, les enthalpie et entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température. Il vient alors

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -130 \cdot 10^3 + 298 \times 425$$

soit

$$\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) \approx -5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$