

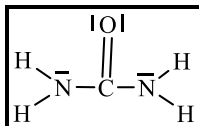
Mines – Ponts , PC , 2016

A- structure

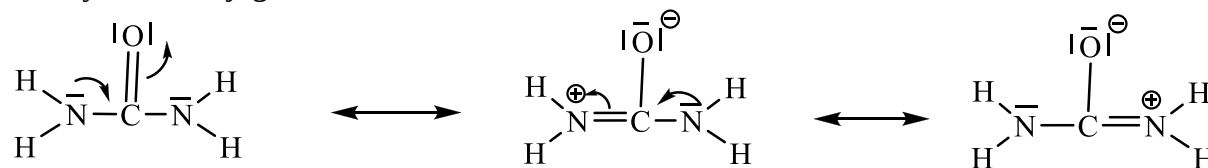
1. A partir du nombre d'électrons de valence des différents éléments , on évalue le nombre de doublets :

$$D = \frac{2 \cdot 5 + 4 \cdot 1 + 4 + 6}{2} = 12$$

A partir de la connectivité suggérée par la formule donnée $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ et en répartissant les doublets de façon à respecter les règles de stabilité (règle de l'octet pour les éléments de la deuxième période N , C , O et règle du duet pour H) , on obtient la structure de Lewis suivante :

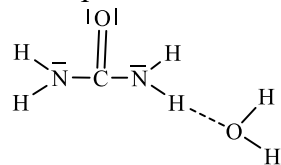


Pour passer d'une forme mésomère à l'autre , il suffit de déplacer un doublet liant ou non liant appartenant à un système conjugué :

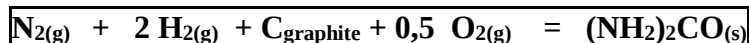


Ces formes mésomères illustrent l'effet – M classique du groupe carbonyle .

2. La possibilité de liaison H intermoléculaire avec l'eau est à l'origine de la bonne solubilité dans l'eau .

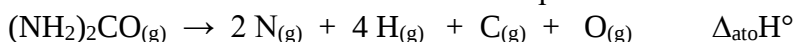


3. Par définition , l'enthalpie standard de formation de l'urée solide à 25°C est associée à la réaction d'équation bilan :



Cette réaction est décomposée de façon à utiliser les données fournies . (règle de Hess)

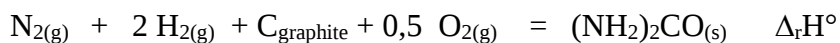
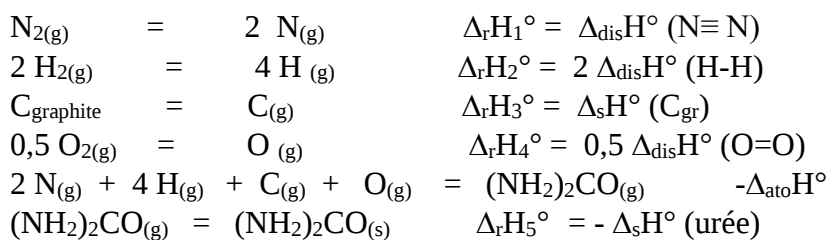
Par ailleurs les enthalpies standard de dissociation doivent faire penser à la réaction d'atomisation :



En utilisant « la » formule de Lewis établie à la première question :

$$\Delta_{\text{ato}}\text{H}^\circ = 4 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{N-H}) + 2 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{C-N}) + \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{C=O}) = 2877 \text{ kJmol}^{-1}$$

Finalement



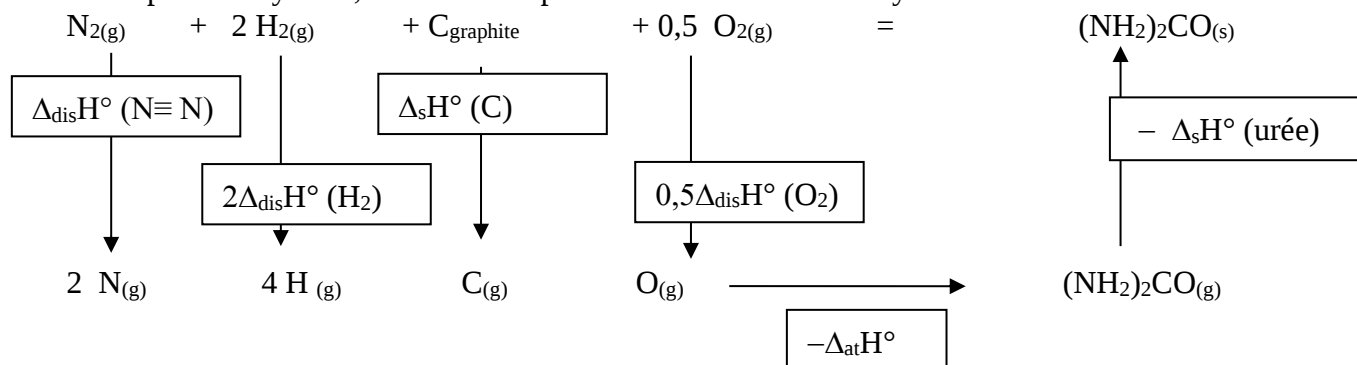
$$\Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = \Delta_{\text{r}}\text{H}_1^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_2^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_3^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_4^\circ - \Delta_{\text{ato}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_5^\circ$$

$$\Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{N}\equiv\text{N}) + 2 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{H-H}) + \Delta_{\text{s}}\text{H}^\circ (\text{C}_{\text{gr}}) + 0,5 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{O=O}) - \Delta_{\text{ato}}\text{H}^\circ - \Delta_{\text{s}}\text{H}^\circ (\text{urée})$$

$$\Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = -212 \text{ kJmol}^{-1}$$

Remarques : $\Delta_{\text{atom}}H^\circ = 2877 \text{ kJmol}^{-1}$

Pour les adeptes des cycles, la démarche peut être décrite selon le cycle :



4. Le calcul précédent est basé sur une structure de Lewis avec des liaisons localisées mais cette dernière ne modélise pas tout à fait correctement la structure réelle puisqu'il existe des formes mésomères, d'où la différence entre la valeur calculée à partir du modèle et la valeur réelle mesurée. L'écart relatif entre les deux valeurs $(333,2 - 212) / 333,2 = 36\%$ n'est pas négligeable : cet exemple montre bien l'influence des formes mésomères.

B) Réaction de formation de l'urée

5. En appliquant la règle de Hess $\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ (298\text{K})$:

$$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = -133,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) < 0$: la réaction de formation de l'urée est **exothermique** et est donc favorisée par une diminution de température.

6. La relation de définition de l'entropie standard de réaction s'écrit : $\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = \sum v_i S_{\text{im}}^\circ (298\text{K})$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = -423,7 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) < 0$: en accord avec la diminution du désordre ; les produits se trouvent en phases condensées (solide et liquide) plus ordonnées que la phase gazeuse dans laquelle se trouvent les réactifs.

7. Par définition : $\Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ (T) - T \Delta_r S^\circ (T)$

Soit à 298K $\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = -133,3 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-423,7)$

$$\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = -7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(Remarque : l'approximation d'Ellingham n'intervient pas ... elle ne doit pas être évoquée à ce niveau)

Le signe de $\Delta_r G^\circ$ renvoie à la prévision du sens d'évolution ... mais attention, il ne peut s'agir que de prévisions en première approximation : la condition d'évolution s'exprimant rigoureusement à partir de $\Delta_r G$.

Or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ soit ici $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ - RT \ln [P_{\text{CO}_2} P_{\text{NH}_3}^2 / P^{\circ 3}]$

Utiliser $\Delta_r G^\circ$ au lieu de $\Delta_r G$ revient à négliger le terme $RT \ln Q_r$ devant $\Delta_r G^\circ$

Si cette approximation est correcte, la valeur négative de $\Delta_r G^\circ$ indique une évolution spontanée dans le sens de formation de l'urée : à 298K, la formation de l'urée est thermodynamiquement favorisée.

Par ailleurs, la constante d'équilibre vérifie par définition $-RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r G^\circ (T)$

Soit à 298K $\ln K^\circ(298) = +7,0 \cdot 10^3 / 8,3 / 298$

$$K^\circ (298 \text{ K}) = \exp(2,8) = 16,9$$

Constante d'équilibre à 50° C : compte tenu de l'ordre des questions , on cherche à relier cette constante à la précédente , ce qui revient à considérer l'influence de T sur la constante d'équilibre donnée par la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$.

Compte tenu de l'approximation introduite : on néglige les variations avec la température de $\Delta_r H^\circ$ sur l'intervalle [280 K , 350K] l'intégration de la relation précédente conduit à

$$\ln[K^\circ(323)] - \ln[K^\circ(298)] = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right] \quad \text{A. N.} \quad \boxed{K^\circ(323 \text{ K}) = 0,3}$$

(on trouve bien une valeur plus faible que celle de $K^\circ(298\text{K})$ en accord avec le caractère exothermique)

La valeur de K° à 323 K peut aussi se calculer à partir de $\Delta_r G^\circ(323) = \Delta_r H^\circ(298) - 323 \Delta_r S^\circ(298)$

Température d'inversion :

Dans le cadre de l'approximation précédente $\Delta_r G^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298)$

Alors
$$T_i \approx \frac{\Delta_r H^\circ(298)}{\Delta_r S^\circ(298)} = 315\text{K}$$

T_i est bien dans l'intervalle [280 K , 350K]

8. Conformément à ce qui précède et à la loi de Van't Hoff

La constante d'équilibre diminue quand la température augmente .

Ainsi pour $T > T_i$ $K^\circ < 1$: la formation de l'urée n'est pas thermodynamiquement favorisée .

Une augmentation de température (à pression et composition constantes) aura pour effet de diminuer le rendement en urée .

En pratique , d'un point de vue purement thermodynamique , la réaction doit être réalisée à une température inférieure à la température d'inversion .

9. En assimilant la phase gazeuse à un mélange idéal de gaz parfaits , le quotient réactionnel s'exprime

$$\text{selon } Q_r = \frac{P^{\circ 3}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{NH}_3}^2} = \frac{1}{x_{\text{CO}_2} x_{\text{NH}_3}^2} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^3$$

Ainsi le quotient réactionnel diminue lorsque la pression augmente (à température et composition constantes)

Influence de la pression : il ne suffit pas de donner la réponse ...

Conformément à ce qui est suggéré dans l'énoncé , on considère le système dans un état d'équilibre et on augmente alors la pression , soient P_{eq} et P les pressions respectives des 2 états .

Dans l'état après augmentation de pression , $\Delta_r G$ s'exprime selon $\Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right)$ soit $\Delta_r G = -3RT \ln \left(\frac{P}{P_{\text{eq}}} \right)$, $P > P_{\text{eq}}$ équivaut à $\Delta_r G < 0$

La condition d'évolution $\Delta_r G d\xi < 0$ conduit à $d\xi > 0$

Conclusion : Une augmentation de pression a pour effet d'augmenter le rendement en urée .

10. Par définition (relation de Gulberg et Waage ; LAM) : $K^\circ = Q_{r \text{ eq}}$

A partir du bilan de matière à l'équilibre et de l'expression de Q_r donnée ci-dessus , on obtient alors :

	$2 \text{ NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{OC}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				$n_{\text{tot, GAZ}}$
Initial.	5	2			7
Equilibre	$5 - 2x_E$	$2 - x_E$	x_E	x_E	$7 - 3x_E$

$$K^\circ = \frac{P^{\circ 3}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{NH}_3}^2} = \frac{(7 - 3x_E)^3}{(2 - x_E)(5 - 2x_E)^2} \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^3$$

Par ailleurs le rendement ρ s'exprime selon $\rho = \frac{x_E}{2}$ d'où $K^\circ = \frac{(7-6\rho)^3}{(2-2\rho)(5-4\rho)^2} \left(\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^3$

A.N. Les conditions $\rho = 0,9$, $T = 323\text{K}$ soit $K^\circ(323) = 0,3$ conduisent à

$$\left(\frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^3 = \frac{K^\circ(2-2\rho)(5-4\rho)^2}{(7-6\rho)^3} = \frac{0,3 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 1,4^2}{1,6^3} = \frac{0,3 \cdot 2^3 \cdot 0,1 \cdot 0,7^2}{1,6^3} = \frac{0,3 \cdot 7^2}{8^3}$$

$$P_{\text{tot}} = 3,3 \text{ bars}$$

Enfin

$$P_{\text{ini}} V = 7 RT$$

$$P_{\text{tot}} V = (7-6\rho)RT \text{ où } V \text{ désigne le volume du réacteur supposé invariable, soit } \frac{P_{\text{ini}}}{P_{\text{tot}}} = \frac{7}{7-6\rho}$$

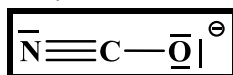
$$P_{\text{ini}} = 7P_{\text{tot}} / (7-6\rho) = 1,6 P_{\text{tot}} / 7 \quad \boxed{P_{\text{ini}} \approx 14 \text{ bars}}$$

C) Décomposition de l'urée dans l'eau

11. Parmi les espèces apparaissant dans le mécanisme seules $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, CO_2 et H_2O sont des espèces neutres susceptibles de se trouver en phase gazeuse.

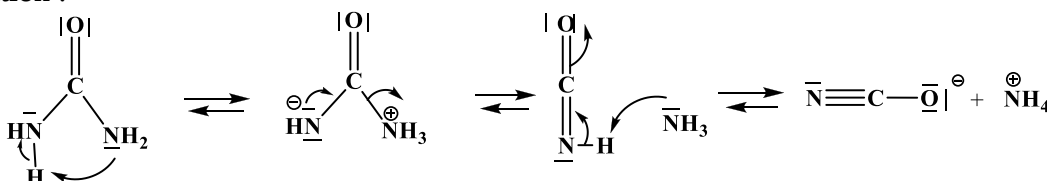
Si on se limite aux espèces formées par la décomposition de l'urée, il ne reste plus que CO_2 et H_2O . Enfin si l'eau était à l'état vapeur, on n'aurait plus une réaction en solution. En conclusion, seul le dioxyde de carbone CO_2 pourrait être gazeux.

12. Pour le cyanate on compte $5+4+6+1 = 16$ électrons de valence, soit 8 doublets à répartir de façon à ce que la règle de l'octet soit satisfaite. On obtient :

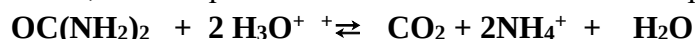


13. Mécanisme de formation de l'ion cyanate.

A partir de la formule de l'urée, il apparaît que la formation de l'ion cyanate s'accompagne de la rupture d'une liaison C-N, ce qui suppose que l'azote est engagé dans un bon groupe partant... d'où l'hypothèse de sa protonation :

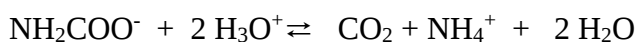
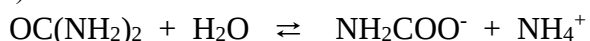


14. A partir du mécanisme fourni, on a l'équation bilan de la réaction de décomposition de l'urée :



Cette équation bilan doit rester vérifiée pour tout mécanisme proposé : on doit retrouver NH_4^+ et H_2O comme produits et H_3O^+ comme réactif en plus de l'urée.

Par ailleurs un intermédiaire carbamate suppose la fixation d'un oxygène (qui ne peut être apporté que par l'eau) sur le carbone fonction de l'urée



15. L'indication fournie dans le libellé de la question incite à introduire une solution de nitrate d'argent des le départ. En chauffant, la première étape se produira et alors l'intermédiaire formé (carbamate ou cyanate)

précipitera sous la forme d'un sel d'argent . Par filtration on isole le solide et son analyse (par exemple détermination de la masse molaire) permettra de l'identifier .

16. Par définition la vitesse de formation de CO_2 s'exprime selon $v = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$ et d'après le mécanisme

proposé $\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{NCO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

Par ailleurs l'AEQS appliquée à l'ion cyanate conduit à $v_1 = v_{-1} + v_2$, soit

$$[\text{NCO}^-] = \frac{k_1 [\text{CO}(\text{NH}_2)_2]}{k_{-1} [\text{NH}_4^+] + k_2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

On en déduit l'expression de v , en tenant compte des notations imposées par l'énoncé : $v = \frac{k_1 k_2 u h^2}{k_{-1} n + k_2 h^2}$

17. Dans la description du protocole , on peut lire que

• le pH est **maintenu** à une valeur de consigne , ce qui se traduit bien par $\text{pH} = \text{cte}$ et donc **$h = \text{cte}$**

• l'urée est préchauffée à une température pour laquelle sa vitesse de décomposition est très faible , aussi on peut négliger la quantité d'urée décomposée , soit **$u = u_0 - x \approx u_0 = \text{cte}$**

• les ions ammonium sont introduits avec une concentration supérieure à celle de l'urée .

Par ailleurs ils sont produits au cours de la réaction , soit $n = n_0 + 2x$, avec $x \ll u_0 < n_0/2$

On a alors $2x \ll n_0$ et **$n \approx n_0 = \text{cte}$** .

18. En utilisant la réponse précédente , on peut réécrire l'expression de la vitesse selon

$$v \approx \frac{k_1 k_2 u_0 h_0^2}{k_{-1} n_0 + k_2 h_0^2} \quad \text{soit} \quad v \approx \text{cte} ; \text{ on pose } k = \frac{k_1 k_2 u_0 h_0^2}{k_{-1} n_0 + k_2 h_0^2}$$

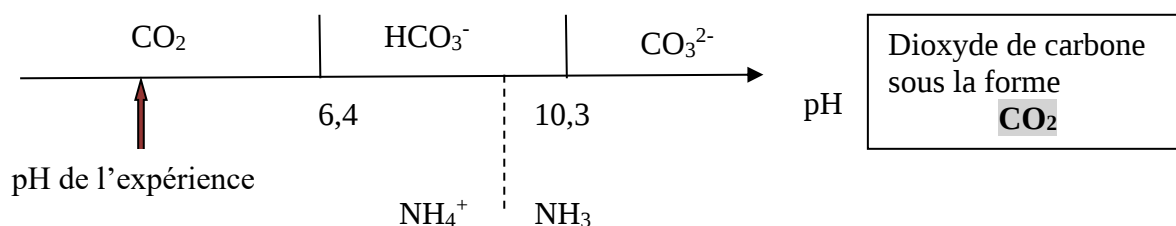
Ainsi , l'équation différentielle vérifiée par $[\text{CO}_2]$ s'écrit : $\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k$

Par intégration on obtient $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_2]_0 + kt$

En supposant qu'initialement , il n'y a pas de CO_2 dissous , on obtient

$$[\text{CO}_2] = kt = \frac{k_1 k_2 u_0 h_0^2}{k_{-1} n_0 + k_2 h_0^2} t$$

19. Pour déterminer la forme prédominante de CO_2 dissous , il suffit de revenir au diagramme de prédominance :



De même , le pH de l'expérience se situe largement dans le domaine de prédominance de NH_4^+ : on peut effectivement négliger NH_3

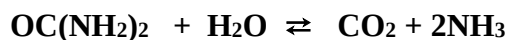
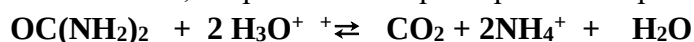
(Pour un pH moyen de 4 , on a $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = 10^{-9,2+4} = 10^{-5,2} \dots$)

20....Avant tout s'interroger sur le protocole pour comprendre pourquoi on ajoute de l'acide

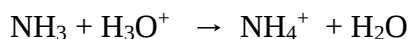
D'après son équation bilan , la réaction de décomposition de l'urée nécessite un milieu acide .

Dans l'expérience, ce sont les ions ammonium qui assurent ce milieu acide, conformément à sa solvolysé acide $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Globalement, les phénomènes qui se produisent peuvent être décrits par l'équation bilan :



Ainsi il se forme NH_3 et la formation de NH_3 contribue à augmenter le pH, d'où la nécessité d'ajuster le pH en introduisant de l'acide chlorhydrique. NH_3 est neutralisé selon



Ainsi la quantité d'acide ajoutée vérifie $h_{aj} = [\text{NH}_3]_{\text{formé}} = 2 [\text{CO}_2]_{\text{formé}}$

En conclusion :

$$h_{aj} = 2 \frac{k_1 k_2 u_0 h_0^2}{k_{-1} n_0 + k_2 h_0^2} t$$

21. On a $h_{aj} = \frac{CV}{V_0 + V}$ avec $V_0 = 950 \pm 50$

La solution de HCl étant concentrée et la quantité d'urée décomposée étant faible, on peut faire

l'approximation $V \ll V_0$ d'où $h_{aj} \approx \frac{CV}{V_0}$: **h_{aj} est proportionnel à V .**

Les valeurs de V en fonction du temps permettent donc d'accéder aux valeurs de h_{aj} en fonction du temps.

Si le modèle précédent est correct, les variations de VC/V_0 en fonction de t doivent être représentées par

une droite dont le coefficient directeur est : $\alpha = 2 \frac{k_1 k_2 u_0 h_0^2}{k_{-1} n_0 + k_2 h_0^2}$

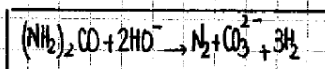
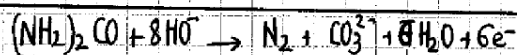
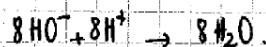
On a aussi $\frac{1}{\alpha} = \frac{k_{-1}}{2k_1 k_2 u_0 h_0^2} n_0 + \frac{1}{2k_1 u_0}$

On réalise alors l'expérience pour différentes valeurs de n_0 , u_0 et h_0 étant maintenues constantes ; pour chaque expérience on détermine α . Puis on trace les variations de $1/\alpha$ en fonction de n : on doit trouver une droite dont l'ordonnée à l'origine permettra de déterminer k_1 et le coefficient directeur k_{-1}/k_2

D) Conversion électrolytique de l'urée en dihydrogène.

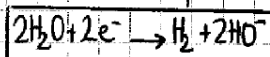
1. Il suffit de traduire les indications de l'énoncé.

A l'anode : oxydation de l'urée en N_2 et CO_2 puis CO_2 évolue vers CO_3^{2-} en milieu basique :



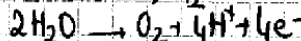
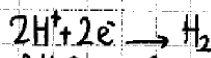
Bilan

A la cathode : réduction de l'eau en milieu basique



Avantage 1 à l'électrolyse de l'eau :

Electrolyse de l'eau associée aux demi-réactions



Tension minimale à imposer pour réaliser une électrolyse :

$$U_{\min} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} + \underbrace{\eta_a - \eta_c + \frac{RT}{nF}}_{>0}$$

Dans le cas de l'électrolyse de l'urée de l'eau

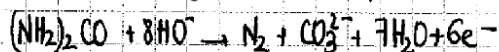
$$E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} \approx -0,46 + 0,83 = 0,37V$$

$$E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} \approx 1,23$$

Avantage : $U_{\min}$ à imposer nettement inférieure

2. Le couple $NiOOH/Ni(OH)_2$ interviennent dans l'accumulateur Nickel-Cadmium.

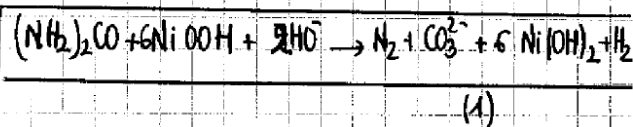
3. On observe l'oxydation chimique de l'urée par $NiOOH$:



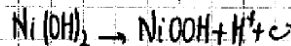
x6



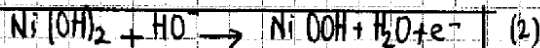
x6



$NiOOH$ est régénéré par une oxydation électrochimique de $Ni(OH)_2$:



soit en milieu basique



On montre que globalement (1) + (2) conduit bien à l'oxydation de l'urée écrite ci-dessus

4) L'énergie électrique nécessaire pour produire un kg de dihydrogène s'exprime selon :

$$E_{\text{électrique}} = P \times \Delta t = U \times i \times \Delta t \quad \text{avec} \quad i \Delta t = Q = m(e) \cdot F$$

et si le rendement est de 100% $m(\text{H}_2 \text{ formé}) = \frac{1}{2} m(e)$

$$\text{Soit } E_{\text{électrique}} = U \times 2 m(\text{H}_2 \text{ formé}) \times F = 2 F U \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)}$$

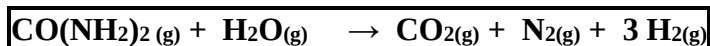
A.N. : $E_{\text{électrique}} = 1,5 \times 2 \times 96500 \times \frac{1000}{2} = 1,4475 \cdot 10^8 \text{ Watt}$

$$E_{\text{électrique}} = 40208 \text{ kWh} = 40,2 \text{ kWh}$$

Coût : 4,0 euros

E) Production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur

26. La réaction envisagée doit conduire à H_2 à partir d'urée et d'eau vapeur ; on l'obtient à partir des réactions R1 et R3 de la table 1 :



27. Toute réaction consommant le H_2 est à éviter : réactions **R2** , **R4**, **R7**

De même , toute réaction à l'origine de la destruction de l'urée est à éviter : réaction **R5**

Ensuite , viennent des préoccupations d'ordre écologique / environnementales : on a tout intérêt piéger CO_2 éventuel (gaz à effet de serre) ; autrement dit on a intérêt à ce que les réactions R8 et R10 se fassent dans le sens direct .

Il faut donc défavoriser le sens inverse de ces réactions **R8 et R10** .

Enfin , il s'agit d'un procédé catalytique (dont le catalyseur est CaO) : pour des raisons d'efficacité et de cout , on doit éviter toute réaction qui réduirait l'activité de ce catalyseur : on doit éviter la présence de carbone et donc la réaction R6.

28. A partir de la figure 2 :

A température fixée , on **constate**

- que le rendement en H_2 augmente lorsque le rapport S : C augmente
- que le ΔH ratio augmente lorsque le rapport S : C augmente

L'objectif étant d'augmenter le rendement en H_2 tout en ayant un faible ΔH ratio , il faut alors trouver un compromis : rapport S :C élevé ..mais pas trop !

► On peut à ce niveau préconiser un rapport « intermédiaire » S : C = 3

► On peut noter que la contrainte ΔH ratio < 1 impose de travailler à des températures supérieures à environ 700 K .

Le terme « expliquer » indique qu'il ne s'agit pas simplement de constater mais qu'il faut aussi proposer une interprétation ...

Pour l'effet du rapport S/C sur le rendement en H_2 , on envisage alors d'étudier l'influence d'un excès de vapeur d'eau sur l'équilibre (tous les autres paramètres étant inchangés)à l'aide d'un raisonnement basé sur $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{K^o}{Q_r} \right) \quad \text{avec} \quad Q_r = \frac{x(\text{H}_2)^3 x(\text{CO}_2) x(\text{N}_2)}{x(\text{urée}) x(\text{H}_2\text{O})} \left(\frac{P}{P^o} \right)^3 \quad \text{soit} \quad \Delta_r G = -RT \ln \left(\frac{x(\text{eau})}{x(\text{eau})_{eq}} \right)$$

L'ajout de vapeur d'eau se traduit par $x(\text{eau}) > x(\text{eau})_{eq}$ et donc par $\Delta_r G < 0$:

Un excès d'eau (et donc une augmentation du rapport $S : C$) provoque un déplacement dans le sens direct , c'est-à-dire une augmentation du rendement en H_2 . : OK

En ce qui concerne le **ΔH ratio** , on peut rappeler que la fonction enthalpie est à relier pour une transformation isobare , d'après le 1^{er} principe de la thermodynamique, à ***l'énergie thermique*** . Or l'eau doit être utilisée à l'état vapeur , il faut donc prendre en compte l'énergie thermique nécessaire pour vaporiser l'eau .

Le cout énergétique sera donc d'autant plus élevé que la quantité de vapeur d'eau sera grande : d'où l'augmentation de ΔH ratio avec l'augmentation de $S : C$.

29. A partir de la figure 6a , on constate que

- que le rendement en H_2 augmente lorsque la pression diminue
- que le ΔH ratio augmente lorsque la pression augmente

On peut donc préconiser de travailler à basse pression

Explication : analyse de l'influence de P à partir de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = - 3RT \ln \left(\frac{P_{eq}}{P} \right) : \text{pour } P < P_{eq} \quad \Delta_r G < 0 \text{ et déplacement dans le sens direct}$$

Une diminution de pression a bien pour effet d'augmenter le rendement en H_2 (compatible avec l'augmentation du nombre de moles de gaz)

D'autre part , les courbes illustrant la variation du rendement en H_2 sont croissantes dans un large domaine de températures : à pression fixée , le rendement en H_2 augmente lorsque T augmente .

On peut donc préconiser de travailler à haute température

Explication : il faut ici déterminer le signe de $\Delta_r H^\circ$

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_3 = 80 \text{ kJmol}^{-1} > 0$: réaction endothermique effectivement favorisée par une élévation de T

Ces enthalpies standard sont indépendantes de la pression et donc il ne peut pas y avoir une influence de P et T sur le ΔH ratio associée à la transformation chimique à proprement parler .

L'influence observée doit être reliée à l'énergie qu'il faut fournir pour simplement élever la température du milieu réactionnel , cette énergie augmente avec la température de travail souhaitée et avec la quantité de matière présente (avec le rendement)

La figure 6b concerne l'évolution des rendements en « produits indésirables » en fonction T et P .

Pour CH_4 le rendement chute lorsque la température augmente (à pression constante) ou lorsque la pression diminue (à température constante)

Pour CO et CO_2 , les rendements augmentent avec la température et lorsque la pression diminue .

A noter qu'à partir d'une certaine température élevée ces rendements n'évoluent plus .

Explication :

- CH_4 est produit par 2 réactions R2 et R7 s'accompagnant d'une diminution du nombre de moles de gaz , c'est-à-dire favorisées par une augmentation de P

Ces deux réactions sont exothermiques , d'où défavorisées par une élévation de température .

On peut raisonner de m[^]me sur les réactions conduisant à CO et CO_2

30. La figure 1 est une synthèse des réponses précédentes avec en plus le rendement en NH_3 qui passe par un maximum à $T = 700 \text{ K}$.

La formation de NH_3 résultant de la décomposition de l'urée, elle doit être minimisée.

31. L'effet de l'introduction du catalyseur est analysé à partir de la courbe 7.

Les observations principales sont les suivantes

il apparaît que la présence de CaO a pour effet d'augmenter le rendement

Pour avoir le même rendement sans et avec CaO , il faut une température beaucoup plus élevée sans CaO .

La présence de CaO a aussi pour effet de diminuer la quantité de carbone solide néfaste.

32. En conclusion la procédé d'obtention de H_2 à partir d'urée est favorisé

A haute température : $> 700 \text{ K}$

A basse pression

Pour un rapport $\text{S/C} = 3$

Et en présence de CaO

Synthèse de $(\pm)$ 2 -thiocyanotoneopupikeanane

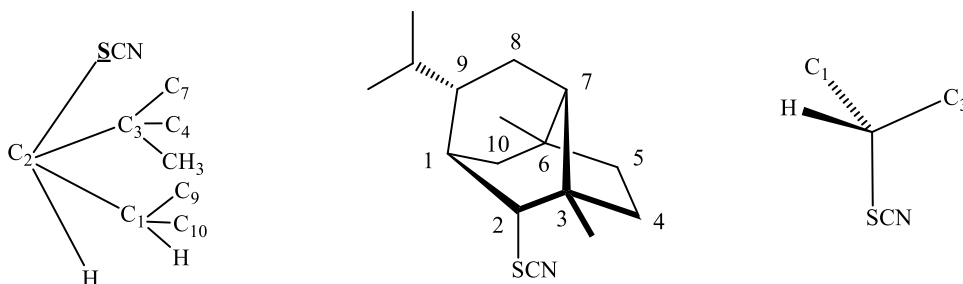
33. Les molécules ont la même formule brute et une formule semi-développée différente : ce sont des isomères de constitution.

Plus précisément ce sont des isomères de position.

34. Le symbole $(-)$ se réfère à l'activité optique : la molécule est lévogyre.

35. Un atome de carbone asymétrique est un atome ayant 4 substituants différents : on en compte 6 ; C_1 , C_2 , C_3 , C_6 , C_7 et C_9 .

36. Le classement des substituants de l'atome de carbone C_2 selon les règles CIP s'écrit $-\text{SCN} > \text{C}_3 (\text{C}, \text{C}, \text{C}) > \text{C}_1 (\text{C}, \text{C}, \text{H}) > \text{H}$. On en déduit une **configuration R**.



37. Il s'agit d'une réaction de **cycloaddition de Diels Alder**.

38. Le produit A' présente un système conjugué qui a pour effet de le stabiliser, d'où son obtention préférentielle.

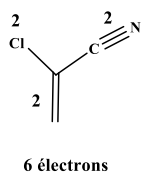
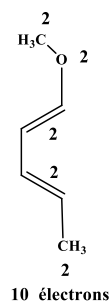
39. Pour interpréter la réactivité, on fait appel au modèle de contrôle frontalier (ou contrôle orbitalaire), ce qui suppose les différentes étapes

① Identifier les orbitales frontalières de A' et B

② Déterminer l'interaction HO – BV privilégiée

③ Chercher le meilleur recouvrement pour l'interaction privilégiée

Etape ① : à partir des indications fournies , on compte 10 électrons π pour A'' et 6 électrons π pour B



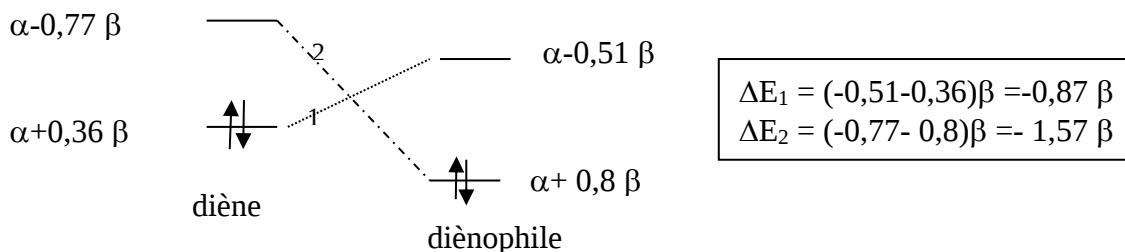
Le remplissage des orbitales par ordre d'énergie croissante permet de déterminer HO et BV

	A''	B
Energie de la BV	$\alpha - 0,77 \beta$	$\alpha - 0,51 \beta$
Energie de la HO	$\alpha + 0,36 \beta$	$\alpha + 0,80 \beta$

Le remplissage des orbitales par ordre d'énergie croissante permet de déterminer HO et BV

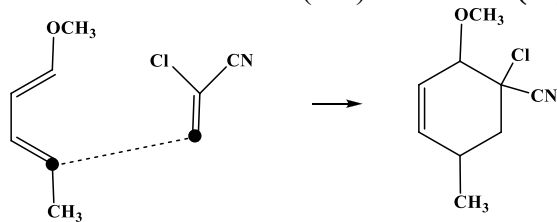
	A''	B
Energie de la BV	$\alpha - 0,77 \beta$	$\alpha - 0,51 \beta$
Energie de la HO	$\alpha + 0,36 \beta$	$\alpha + 0,80 \beta$

Etape ② :



$\Delta E_1 < \Delta E_2$: l'interaction à privilégier est HO (A'') – BV (B)

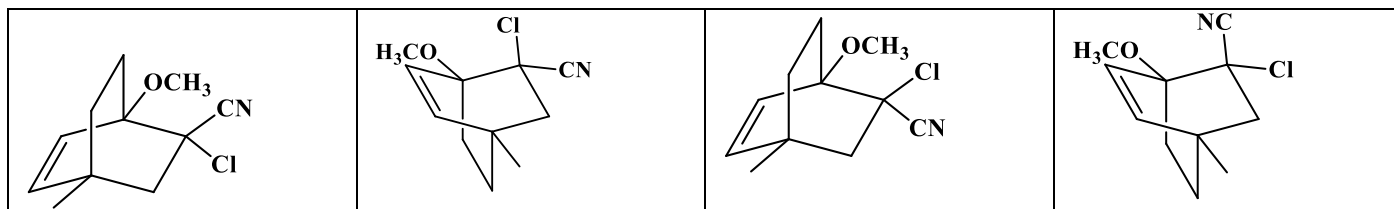
Etape ③ : le produit majoritaire résulte du meilleur recouvrement : une liaison se forme préférentiellement entre les sites de la HO de A'' et de la BV de B associés aux coefficients les plus élevés (en valeur absolue)
 Liaison entre atome 4 (A'') et atome 1 (B)



On retrouve bien la formule du composé C .

40. Lors de la cycloaddition , les réactifs approchent plan sur plan ; les différentes possibilités sont les suivantes :

« diène dessus »	« diène dessous »	« diène dessus »	« diène dessous »



41. Si toutes les approches sont équiprobables, le produit C est constitué de 2 mélanges racémiques :

C n'est pas optiquement actif

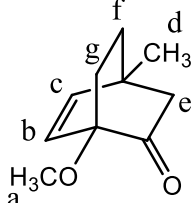
42. Pour le composé D on compte 14 H et la somme des intégrations conduit également à 14 H : tous les signaux sont donc donnés .

Pour l'attribution des signaux, on utilise les 3 informations : intégration, blindage, couplage.

L'intégration 3H correspond aux deux groupes méthyle, ils sont différenciés par leur déplacement chimique ; O exerce un effet déblindant : $\delta_a > \delta_d$

L'intégration 1H et la valeur de déplacement chimique de l'ordre de 6 ppm ne peuvent correspondre qu'aux protons éthyléniques, couplés entre eux, ce qui confirme le doublet et la même constante de couplage.

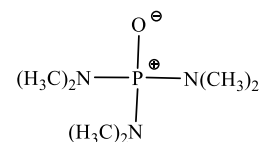
Le dernier signal associé à une intégration 6H ne peut être attribué qu'aux protons des 3 groupes méthylène CH_2 ; il s'agit sûrement de signaux mal définis et qui se superposent.

	Déplacement chimique δ / ppm	Intégration	Multiplicité	J (Hz)	Attribution
	1,27	3H	s	-	CH ₃ le moins déblindé : H _d
	1,35-2,20	6H	m	-	H _e , H _f et H _g
	3,45	3H	s	-	CH ₃ le plus déblindé : H _a
	6,05	1H	d	8,6	H _c éthylénique couplé à l'autre H éthylénique
	6,22	1H	d	8,6	H _b

43. Conformément à la valeur élevée de leur moment dipolaire, ce sont des solvants **polaires**. Par ailleurs ils sont aprotiques.

44. A – 78°C, HMPT serait solide.

45. Compte tenu de l'effet –M de l'oxygène, la forme mésomère majoritaire est la suivante, elle fait apparaître une réelle séparation des charges, d'où le fort moment dipolaire



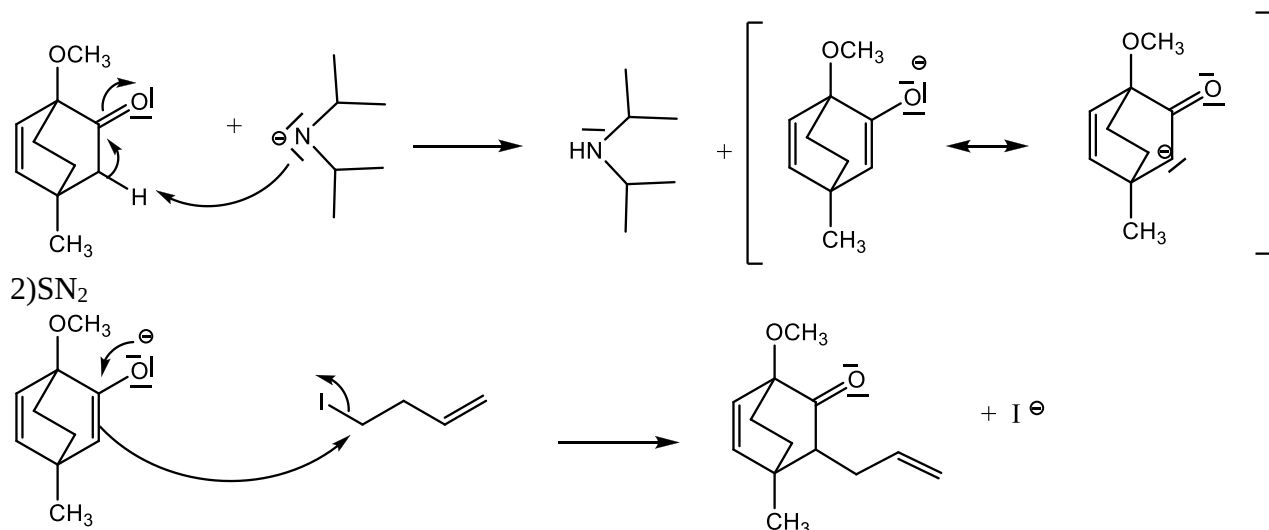
46. Le composé E résulte d'une réaction de substitution nucléophile pour laquelle l'énolate de la cétone intervient en tant que nucléophile.

L'ion énolate est obtenu par l'action basique du LDA sur la cétone.

Le mécanisme le plus probable est $\text{S}_{\text{N}}2$: carbone réactionnel primaire, I bon nucléofuge et ion énolate bon nucléophile.

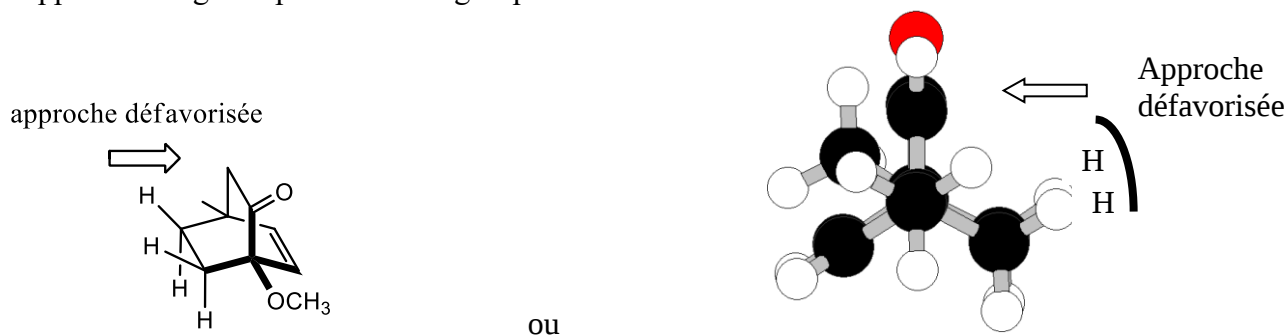
Ne pas oublier que le site nucléophile préférentiel d'un énolate est le carbone

1) Réaction acide base



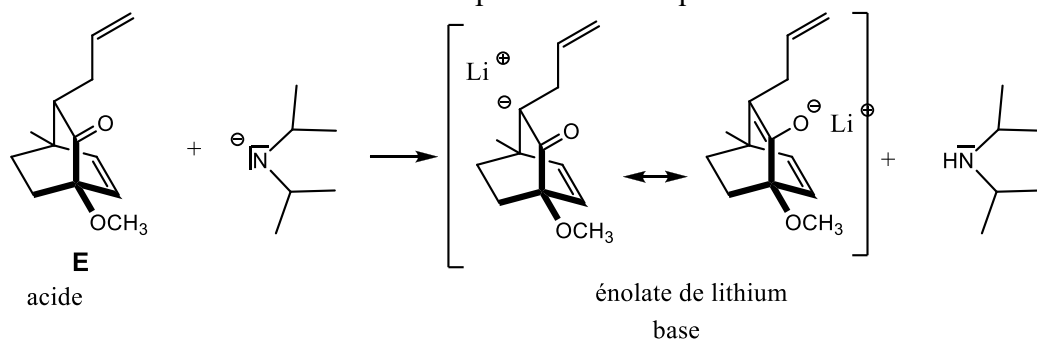
Il s'agit d'un exemple de C-alkylation .
Le composé E' résulte d'une double C-alkylation

47. La formation préférentielle de E résulte d'un **contrôle stérique** : l'approche du dérivé iodé se fait préférentiellement du côté le plus dégagé , cad celui où se trouve la double liaison C = C . De l'autre côté , l'approche est gênée par un H des groupes CH₂ .

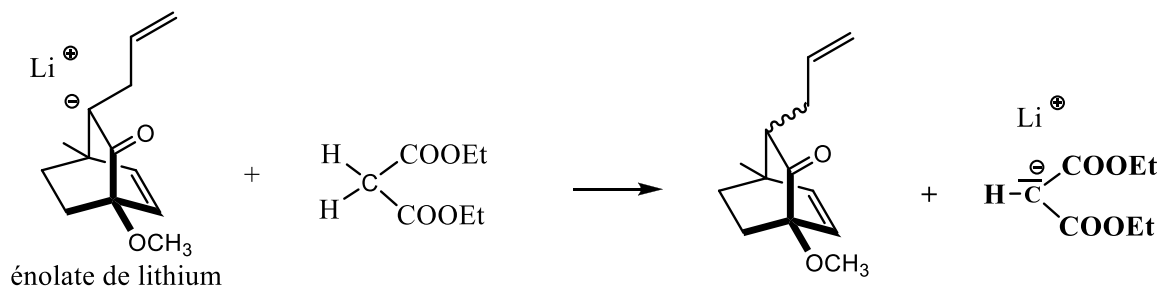


48 . Il se produit 2 réactions acide base :

① Formation de l'énolate de lithium par action basique du LDA



② Protonation de l'énolate : le malonate de diéthyle intervient en tant qu'acide



Cette deuxième réaction admet pour constante d'équilibre $K^\circ = K_a(\text{malonate}) / K_a(\text{énolate})$
 Soit $K^\circ = 10^{-13+20} = 10^7$: elle est quantitative, ce qui est « le moteur » de la formation de F.

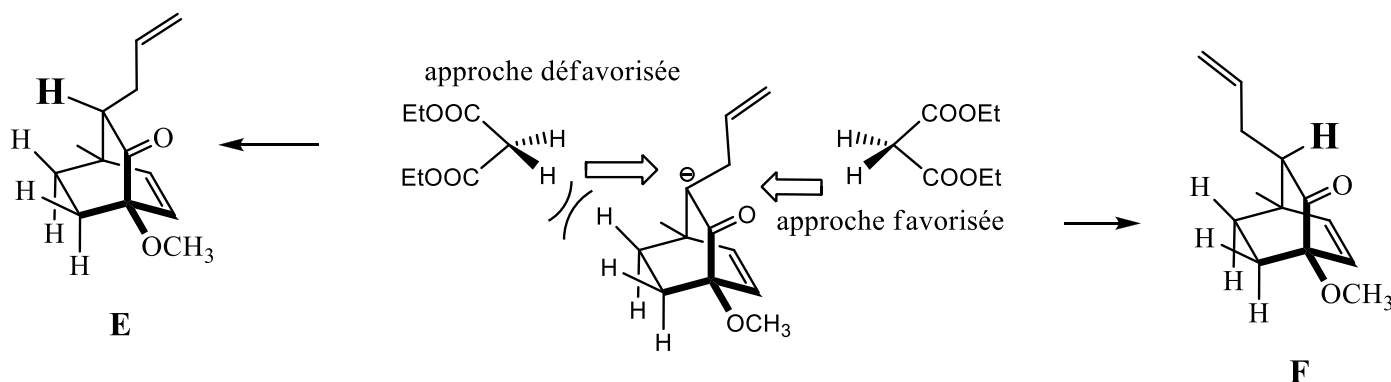
La deuxième étape, étape de formation de F, est réalisée à très basse température : elle se fait vraisemblablement sous contrôle cinétique. Les interactions stériques entre les H des CH₂ et le groupe -CH₂-CH=CH₂ déstabilisent le composé F : F est moins stable que E. En d'autres termes, le composé majoritaire F (79%) est le composé le moins stable : ce qui confirme bien que la réaction n'est pas sous contrôle thermodynamique.

Conclusion : réaction sous contrôle cinétique

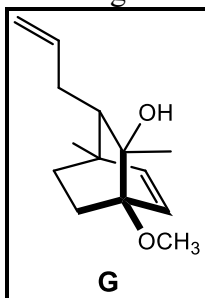
49. L'effet cumulatif des 2 C=O conduit à une plus grande délocalisation de la charge et donc à une meilleure stabilisation de la base conjuguée du malonate de diéthyle d'où un pK_a plus faible.

50. Il faut ici considérer l'approche du malonate (acide) sur l'énolate.

On peut noter que le malonate est encombré et de ce fait l'approche privilégiée se fait du côté le moins encombré, c'est-à-dire du côté opposé à -CH₂-CH=CH₂

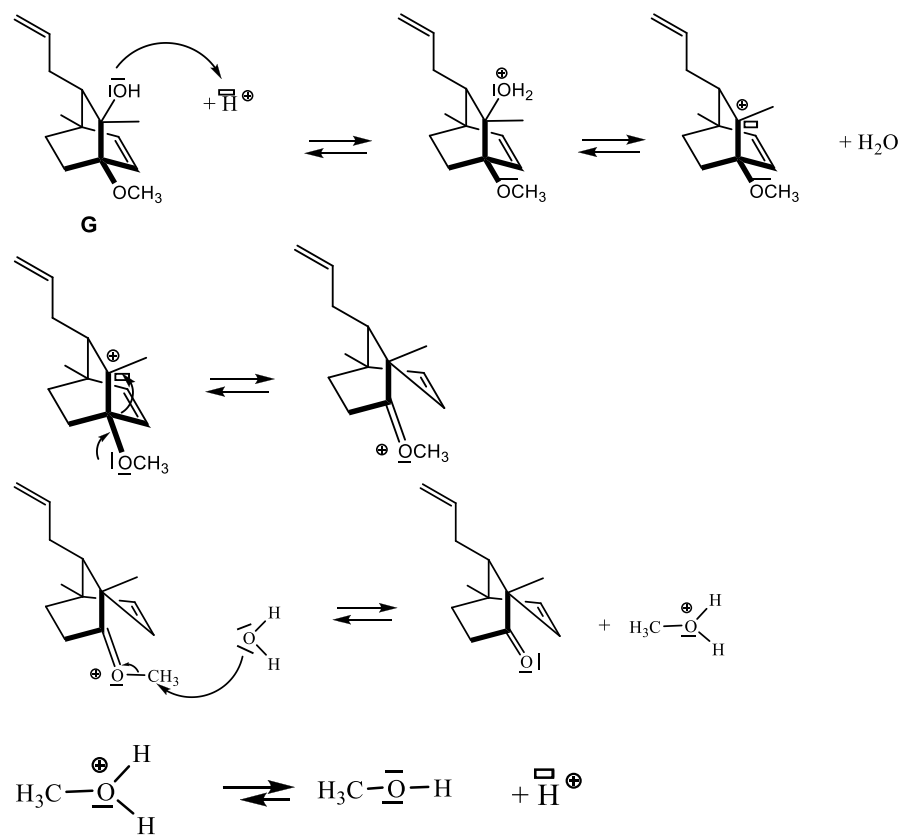


51. L'alcool G résulte de l'addition nucléophile de l'organomagnésien sur la cétone



52. Réarrangement pinacolique

L'APTS est un acide organique fort : il libère dans le milieu H^+ ; on envisage la protonation du groupe hydroxyle



53. L'espèce $PdCl_4^{2-}$ est régénérée à l'issue du cycle : c'est le catalyseur.

54. On retrouve les étapes « classiques » d'un cycle catalytique

Etape 1 → 2 : Echange de ligand

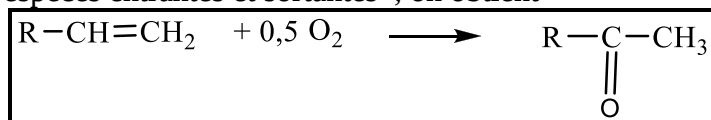
Etape 2 → 3 : Echange de ligand

Etape 5 → 6 : Insertion 1,2

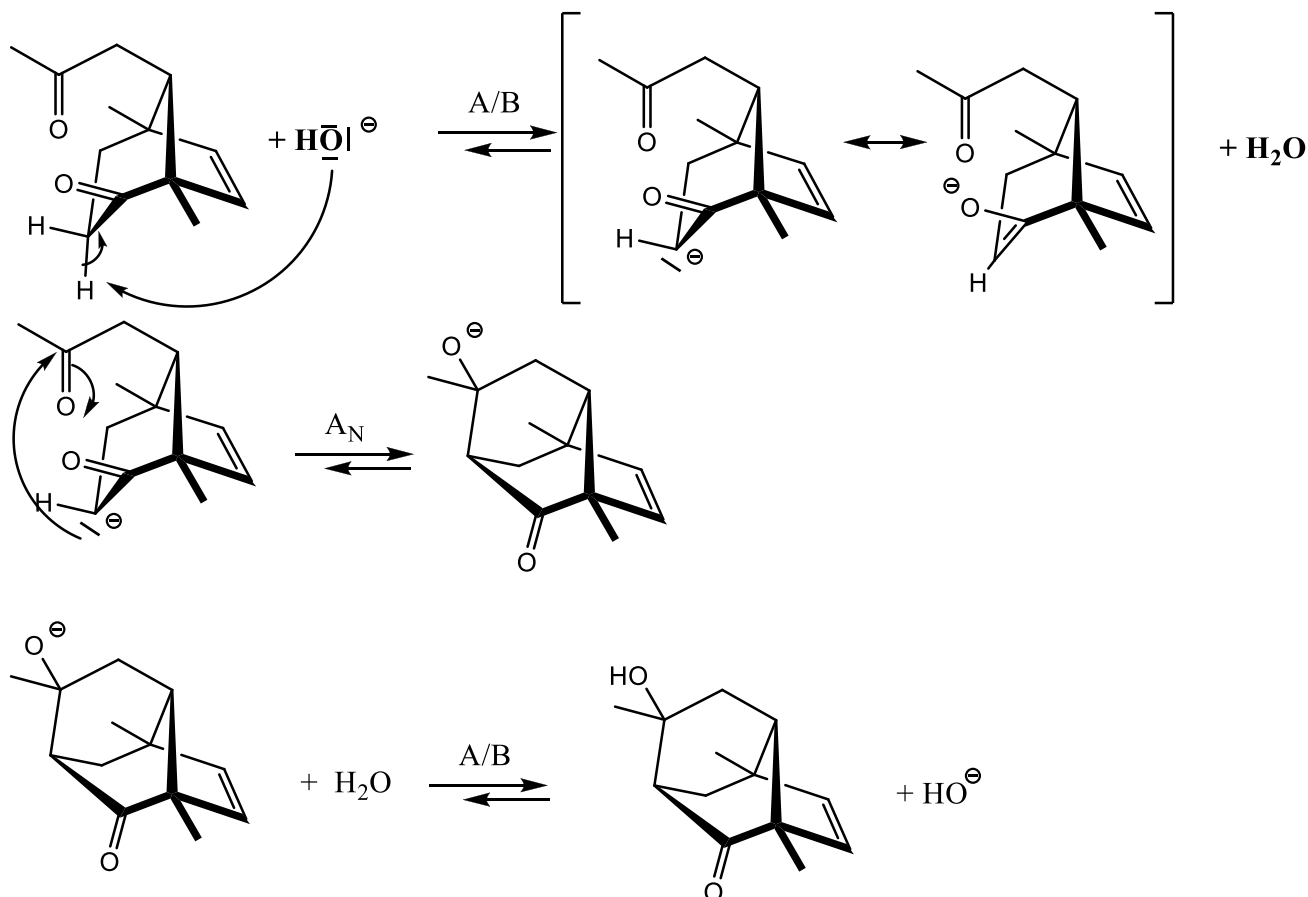
Etape 6 → 7 : difficile de voir ici « un processus élémentaire » ; plusieurs transformations se produisent au cours de cette étape

On peut noter que globalement ce processus est REDUCTEUR , le do du Pd diminue de +II à 0 .

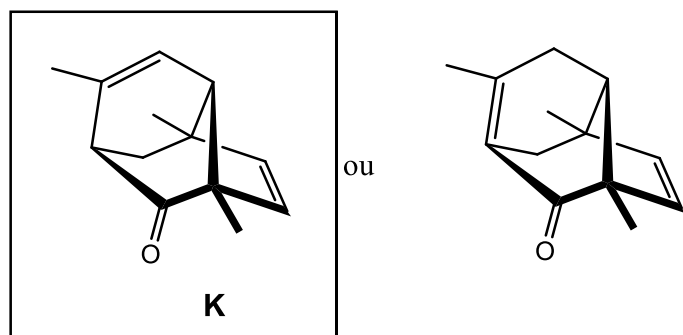
55. En faisant le bilan des espèces entrantes et sortantes , on obtient



56. Il s'agit d'une réaction d'aldolisation croisée .

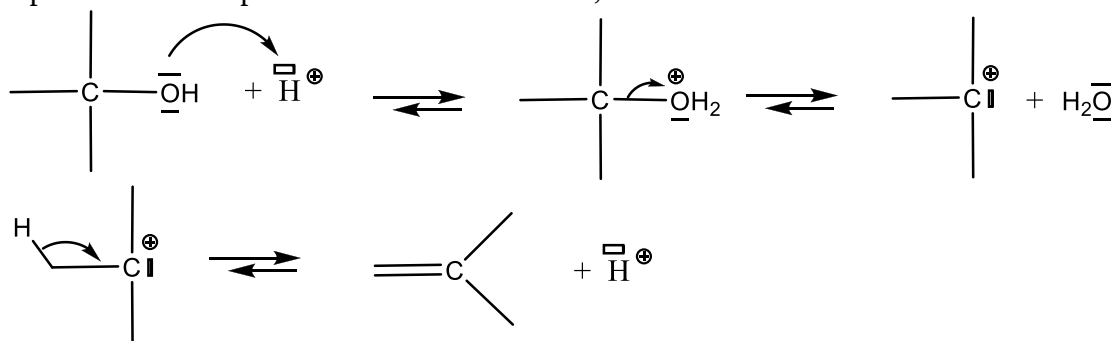


57. La déshydratation de l'alcool tertiaire peut à priori conduire à deux produits :



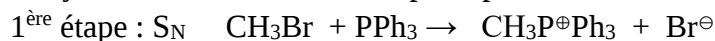
Pour le produit non encadré, la double liaison formée est conjuguée à la double liaison C = O, on pourrait penser qu'il est plus stable. Néanmoins la formation de double liaison C=C en tête de pont n'est pas envisageable. Le produit K obtenu est celui qui est encadré.

58. Le mécanisme de la déshydratation passe par un intermédiaire carbocation ; en utilisant une représentation simplifiée des entités réactives, on obtient :

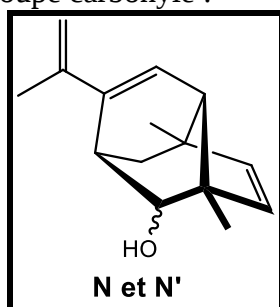


La réaction conduit à la formation d'eau . le montage de Dean Stark permet d'éliminer cette eau par **distillation hétéroazéotropique** et permet ainsi **d'augmenter le rendement en produit K** .

59. Le passage de L à M est une **réaction de Wittig** en utilisant comme ylure de phosphore : $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$.
Cet ylure est formé en deux étapes à partir de CH_3Br



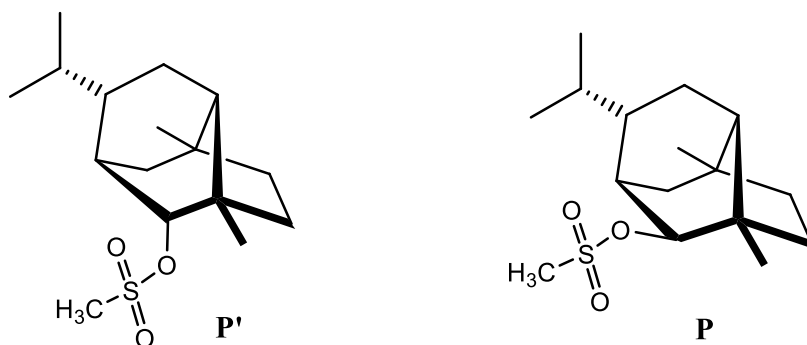
60. La réduction par LiAlH_4 concerne le groupe carbonyle :



61. L'obtention de O suppose la réduction des trois doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$: on peut proposer une hydrogénation soit en catalyse hétérogène (3 eq de H_2 , Ni de Raney) ou en catalyse homogène (3eq de H_2 , $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)

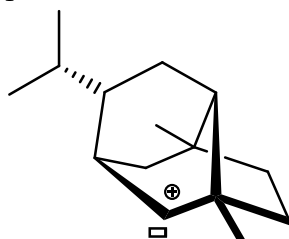
Difficile effectivement d'interpréter la stéréosélectivité de la réaction ...

62 . On forme un ester sulfonique qui a pour effet **d'activer l'alcool** (augmentation du caractère électrophile)



63. Par réaction de substitution nucléophile en utilisant l'ion thiocyanate (SCN^-) comme nucléophile , on obtient le composé **Q** .

Le composé **Q** étant obtenu aussi bien à partir de P qu'à partir de P' , le mécanisme ne peut pas être $\text{S}_\text{N}2$. Ainsi , il faut considérer un mécanisme $\text{S}_\text{N}1$ et donc un intermédiaire carbocation :



Par réarrangement de ce carbocation suivi d'une élimination , on obtient R .

