Concours National Commun (CNC), Maroc

# Session 2024, filière PSI

## Chimie

### Ce que traite le sujet

- Partie 1 : solution d'acide benzoïque
- Partie 2.1 : atomes et molécule
- Partie 2.2 : synthèse du phosgène
- Partie 2.3 : cinétique de la synthèse du phosgène
- Partie 2.4 : utilisation du phosgène en chimie organique

**Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.**

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/2024/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

- *On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*
- *Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.*
- *Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties de l'épreuve sont relativement indépendantes entre elles.*

Le sujet est composé de deux parties totalement indépendantes. La partie 1 est notée sur ***4 points***, la partie 2 sur ***16 points***.

## Partie 1

Une solution aqueuse d'acide benzoïque $C_6H_5COOH$ de concentration $C = 10^{-2} mol.L^{-1}$ a un $pH$ de $3{,}1$. On donne la constante d'acidité du couple $C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$ : $K_a = 6{,}6.10^{-5}$.

**1.** Écrire l'équation bilan de la réaction de mise en solution de l'acide benzoïque dans l'eau.

**2.** Exprimer le $pH$ de la solution d'acide benzoïque en fonction de la grandeur $pK_a = -\log(K_a)$, et des concentrations $[C_6H_5COOH]$ et $[C_6H_5COO^-]$.

**3.** Représenter sur une échelle de $pH$ les domaines de prédominance de l'acide benzoïque et de sa base conjuguée.

**4.** Quelle espèce prédomine dans la solution au $pH = 3{,}1$ ?

## Partie 2

# Phosgène

À température ordinaire, le phosgène ($COCl_2$) est un gaz incolore ou légèrement jaunâtre, plus lourd que l'air, hautement toxique. Il fut synthétisé par le chimiste John Davy en 1812. Ce dernier l'obtint en exposant à la lumière un mélange de monoxyde de carbone et de dichlore. Le nom du composé, formé à partir des radicaux grecs *phos* (lumière) et *gene* (créé) fait référence à cette méthode de synthèse. Le phosgène fait partie des armes chimiques et gaz de combat de la classe des agents suffocants à forte concentration. Il est utilisé en synthèse organique pour la synthèse de divers produits et notamment la fabrication des isocyanates, la fabrication des carbonates, des polycarbonates et d'autres polymères, des chloroformiates, la fabrication de colorants pharmaceutiques, herbicides et insecticides.

**Données :**

- Numéro atomique du carbone : $Z(C) = 6$.
- Numéro atomique de l'oxygène : $Z(O) = 8$.
- Numéro atomique du chlore : $Z(Cl) = 17$.

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Pression standard : $P^0 = 1 bar$.
- Classement énergétique des différentes sous-couches électroniques d'un atome : $1s \to 2s \to 2p \to 3s \to 3p \to 4s \to 3d \to 4p \to 5s \to 4d \to 5p \to 6s \to 4f \to$.
- Les gaz sont considérés parfaits et les solutions aqueuses diluées.
- Le constituant $A$ en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, $A$ en phase solide est noté $A_{(s)}$, $A$ en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et $A$ en phase liquide est noté $A_{(l)}$.

## 1. Atomes et molécule

**1.1.** Donner la configuration électronique dans l'état fondamental des atomes de carbone, d'oxygène et de chlore.

**1.2.** Donner la position du chlore dans le tableau de MENDELIEV.

**1.3.** Indiquer pour chaque atome les électrons de valence.

**1.4.** Proposer un schéma de LEWIS pour l'espèce chimique $COCl_2$ (l'atome de carbone est central).

## 2. Synthèse du phosgène

Industriellement, la synthèse du phosgène est réalisée à la température $T = 250°C$ par réaction entre le monoxyde de carbone (CO) et le dichlore ($Cl_2$) en phase gazeuse avec un catalyseur sur charbon actif. L'équation-bilan de la réaction correspondante s'écrit :

$$\mathrm{CO}_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)} \qquad (E)$$

La constante d'équilibre $K^0(T)$ de la réaction vérifie la relation :

$$\ln K^0(T) = \frac{12954}{T} - 16{,}47 \text{ , (avec } T \text{ en } K)$$

On suppose les conditions de l'approximation d'ELLINGHAM vérifiées.

**2.1.** Calculer la variance du système siège de l'équilibres $(E)$, dans le cas général et interpréter la valeur trouvée.

**2.2.** Écrire la relation entre l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T)$, l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de réaction dans les conditions de l'approximation d'ELLINGHAM. En déduire la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de réaction et celle de l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de réaction de la réaction $(E)$.

**2.3.** La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier la réponse.

**2.4.** Montrer que le signe de $\Delta_r S^0$ paraît convenable.

**2.5.** Pour maximiser le rendement de la synthèse du phosgène, doit-on se placer à haute ou à basse température ?

**2.6.** Dans quelle condition opératoire sur la pression doit-on travailler pour optimiser la synthèse du phosgène ?

**2.7.** Exprimer la pression partielle de chaque gaz en fonction de la fraction

molaire de ce gaz, de la pression totale $P$ et de la pression standard $P^0$. En déduire l'expression de la constante d'équilibre $K^0$ de la réaction.

**2.8.** Dans quelle condition opératoire sur la composition initiale doit-on travailler pour optimiser la synthèse du phosgène à pression et température constantes ?

**2.9.** On enferme, dans une enceinte préalablement vide, de volume $V = 30L$ constant, à température constante $T = 250°C$ , $n_1 = 10mol$ d'oxyde de carbone et $n_2 = 1mol$ de dichlore à l'état gazeux.

**2.9.1.** Exprimer la constante d'équilibre $K^0$ de la réaction en fonction de l'avancement $\xi$ de la réaction et des autres données.

**2.9.2.** Justifier que l'on peut supposer la synthèse du phosgène comme une transformation totale.

**2.9.3.** Calculer les pressions partielles des constituants et la pression totale du mélange à l'équilibre.

## 3. Cinétique de la synthèse du phosgène

On étudie dans cette partie la cinétique de la réaction de synthèse du phosgène dans une enceinte de volume $V$ maintenu constant et à température $T$ constante :

$$\mathrm{CO}_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)} \qquad (E)$$

On montre expérimentalement que la vitesse de cette réaction a pour expression $v = k_{\exp}\left[CO\right]^a\left[Cl_2\right]^b$, où $k_{\exp}$ est la constante de vitesse, et $a$ et $b$ sont les ordres partiels respectivement par rapport à CO et $Cl_2$.

Afin de déterminer $a$ et $b$, on réalise une première expérience avec les pressions initiales en produits réagissant $P_0(Cl_2) = P_{0,1}(Cl_2) = 5{,}3.10^{-1}bar$ et $P_0(CO) = P_{0,1}(CO) = 5{,}3.10^{-3}bar$, puis une deuxième expérience avec les pressions initiales en produits réagissant $P_0(Cl_2) = P_{0,2}(Cl_2) = 2{,}13bar$ et $P_0(CO) = P_{0,2}(CO) = 5{,}3.10^{-3}bar$.

**3.1.** Justifier que les conditions de ces deux expériences correspondent à une situation de dégénérescence de l'ordre.

**3.2.** En déduire que, dans les conditions des deux expériences, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k_{\exp}^{ap}\left[CO\right]^a$. Exprimer la constante de vitesse apparente $k_{\exp}^{ap}$ en fonction de $k_{\exp}$, $R$, $b$, $T$ et $P_0(Cl_2)$.

On suppose que l'ordre de la réaction par rapport à CO vaut $a = 1$.

**3.3.** Proposer une méthode pour vérifier que l'ordre par rapport à CO est bien égal à un.

**3.4.** Donner l'expression du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ dans ce cas en fonction de $k_{\exp}^{ap}$ ($t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif CO a disparu).

**3.5.** On détermine expérimentalement $\left(t_{1/2}\right)_1 = 34{,}5\,\mathrm{min}$ pour la première expérince et $\left(t_{1/2}\right)_2 = 4{,}3\,\mathrm{min}$ pour la deuxième expérience. Déterminer l'ordre partiel par rapport à $Cl_2$.

Pour expliquer la cinétique de la synthèse du phosgène, modélisée par l'équation bilan $(E)$, on propose de vérifier si le mécanisme réactionnel peut être le suivant :

(1) $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^{\bullet}$ équilibre thermodynamique rapide, de constante d'équilibre $K_1$ ;

(2) $CO + Cl^{\bullet} \rightleftharpoons COCl^{\bullet}$ équilibre thermodynamique rapide, de constante d'équilibre $K_2$ ;

(3) $COCl^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl^{\bullet}$ étape cinétiquement lente, de constante de vitesse $k_3$.

**3.6.** Identifier les intermédiaires réactionnels apparaissant dans le mécanisme réactionnel proposé.

**3.7.** Exprimer les constantes d'équilibre $K_1$ et $K_2$. En déduire les concentrations $\left[Cl^{\bullet}\right]$ et $\left[COCl^{\bullet}\right]$.

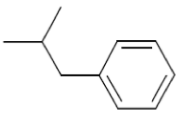
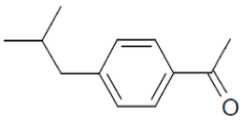
**3.8.** Définir la vitesse $v$ de la réaction de synthèse du phosgène et l'exprimer en fonction de la constante de vitesse $k_3$ et des concentration en $Cl_2$ et $COCl^{\bullet}$.

**3.9.** Montrer que cette vitesse s'exprime sous la forme : $v = k\left[CO\right]^{a'}\left[Cl_2\right]^{b'}$. Déterminer l'expression de $k$ en fonction $K_1$, $K_2$ et $k_3$, et les valeurs numériques de $a'$ et $b'$. Commenter.

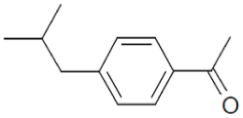
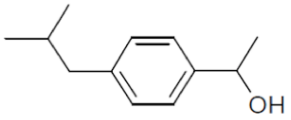
**3.10.** Peut-on dire que cette réaction possède un ordre ? Si oui, combien vaut l'ordre global ?

## 4. Utilisation du phosgène en chimie organique

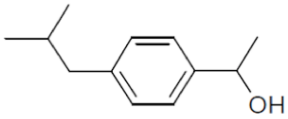
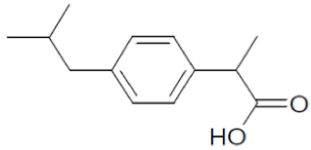
Découverte par la société Boots dans les années 1960 et produite industriellement par le procédé Boots, la molécule d'ibuprofène est reconnue par ses propriétés anti-inflammatoire, antalgique et antipyrétique, au même titre que l'aspirine. Elle constitue le principe actif de divers médicaments. Dans les années 1990, la société BHC a mis au point un procédé reposant sur les principes de la chimie dite « verte », appelé procédé BHC. Ce procédé met en jeu trois étapes qui font appel à des transformations catalysées :

Étape 1  + $C_4H_6O_3$ →  + $C_2H_4O_2$

Molécule $M_1$ Molécule $M_2$

Étape 2  + $H_2$ → 

Molécule $M_2$ Molécule $M_3$

Étape 3  + $CO$ → 

Molécule $M_3$ Molécule d'ibuprofène

**4.1.** Donner la formule brute de l'ibuprofène et celle de la molécule $M_1$.

**4.2.** Quel est le groupe caractéristique associée à la fonction acide carboxylique ?

**4.3.** La molécule d'ibupofène est-elle chirale ? Si oui, expliquer la cause de cette chiralité en la nommant et en la repérant à l'aide d'un dessin simplifié.

**4.4.** La molécule d'ibuprofène peut exister sous formes de deux énantiomères. Expliciter cette affirmation. Comment reconnaître si des molécules sont énantiomères ? Donner la représentation de Cram de ces deux énantiomères et préciser leur configuration absolue ($R$ ou $S$).

**4.5.** Comparer l'électronégativité du carbone à celle de l'oxygène. Le carbone de la liaison $C=O$ de la molécule $M_2$ est-il un site donneur ou accepteur de doublet d'électrons ? Expliquer.

**4.6.** Donner, en justifiant la réponse, la nature de la réaction de formation de la molécule $M_3$.

**4.7.** On souhaite vérifier, à l'aide d'un dosage colorimétrique par une base forte, la quantité d'ibuprofène contenu dans un comprimé du médicament. Décrire précisemment le protocole expérimental à suivre et dessiner le schéma annoté du montage expérimental. On précise que l'ibuprofène a une solubilité très faible dans l'eau mais très importante dans l'éthanol, ce dernier étant très soluble dans l'eau.

# Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

## Chapitres liés à ce sujet

- Réactions acide-base
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

## Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

**prepahelp.com/#essai**

Une question sur le concours ou sur ta filière :
**écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/psi