

Epreuve de chimie

Durée :4h

AVERTISSEMENT

*N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

RAPPEL DES CONSIGNES

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
 - *Ne pas utiliser de correcteur.*
 - *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*
-

Les calculatrices sont autorisées
--

Le sujet est composé de trois problèmes indépendants.

Chaque problème est constitué de parties indépendantes.

Toute réponse devra être clairement justifiée.

I. Polymère biosourcé au service du sport

Toutes les données nécessaires à la résolution de cette partie sont fournies page 17.

On recommande au candidat de simplifier les écritures des molécules pour proposer les mécanismes demandés, dans la mesure du possible.

Depuis 1949, à Serquigny, près d'où coule la rivière Risle, est fabriqué l'un des tout premiers polymères biosourcés, baptisé le Rilsan® (ou polyamide 11). Ce polymère présente de multiples applications dont la fabrication de selles de vélo ou de semelles de chaussures légères et résistantes prisées par les athlètes.

Cette partie s'intéresse au procédé de fabrication du Rilsan® avant d'étudier et comparer quelques-unes de ses propriétés à celles d'autres polyamides. La synthèse du Rilsan® à partir de l'huile de ricin, dont le composant majoritaire est la ricinoléine, est présenté dans la FIGURE 1.

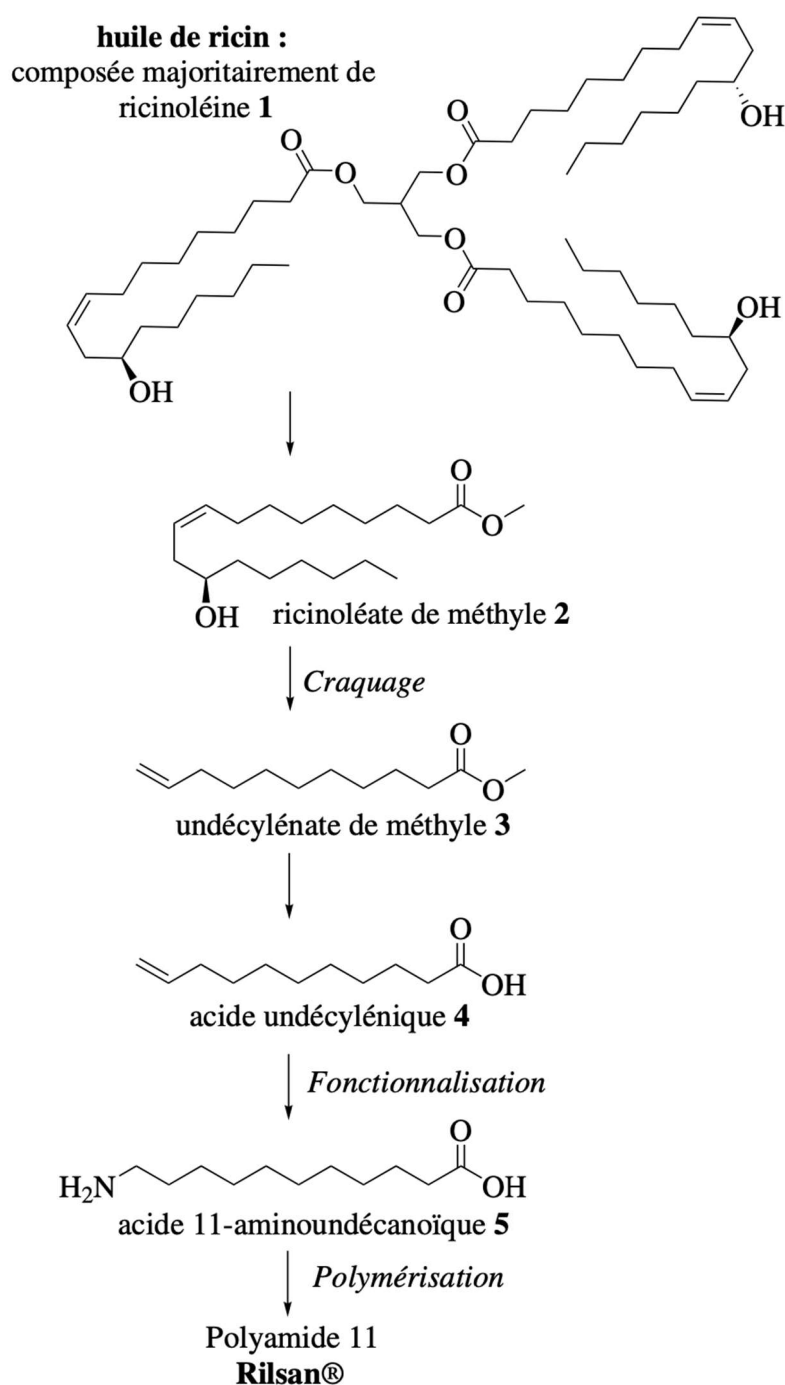


FIGURE 1 – Synthèse du Rilsan® à partir de l'huile de ricin.

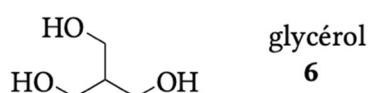
A. Synthèse de l'undécylénate de méthyle 3

Q1. Dénombrer, en justifiant, les stéréoisomères possibles du ricinoléate de méthyle **2**. Indiquer si la molécule est chirale et, le cas échéant, représenter son énantiomère.

Q2. Déterminer, en justifiant, les descripteurs stéréochimiques des éléments stéréogènes du ricinoléate de méthyle **2**.

Q3. Proposer une séquence réactionnelle multi-étapes permettant d'obtenir le ricinoléate de méthyle à partir de la ricinoléine ainsi que le mécanisme correspondant à la dernière étape de cette séquence.

Il est possible d'obtenir le ricinoléate de méthyle **2** en une seule étape à partir de l'huile de ricin par une réaction de transestérification. Un exemple de procédé est le suivant : dans une cuve de 20 m³, un mélange d'environ 8,5 tonnes d'huile de ricin, 300 L de méthanol et 44 kg d'hydroxyde de sodium est porté à 30-45 °C pendant 15 minutes. À l'issue de la réaction, le ricinoléate de méthyle **2** et le glycérol **6** sont obtenus.



Q4. Écrire l'équation bilan de la réaction modélisant la formation du ricinoléate de méthyle **2** et du glycérol **6** à partir de la ricinoléine **1** dans le méthanol.

Q5. Sachant que la réaction acide base entre le méthanol et l'hydroxyde de sodium est plus rapide que toute autre réaction dans ce milieu, proposer un mécanisme pour cette transestérification. Montrer que l'hydroxyde de sodium est un catalyseur.

Le ricinoléate de méthyle **2** subit ensuite une étape de craquage conduisant à l'undécylénate de méthyle **3** et un sous-produit, l'heptanal **7** (figure 9).

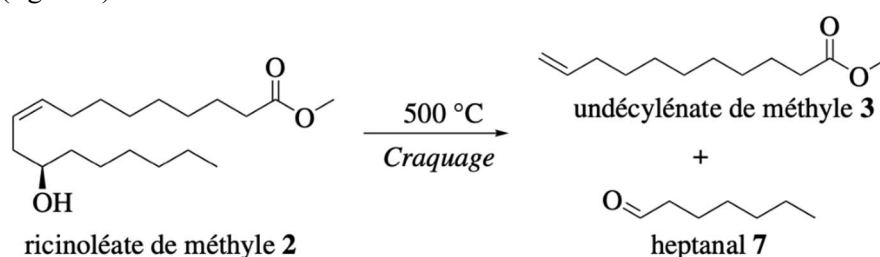


FIGURE 2 – Étape de craquage du ricinoléate de méthyle **2**.

En plus des hautes températures qu'elle nécessite, cette transformation semble a priori peu intéressante du point de vue de l'économie d'atomes. Elle est cependant mise en œuvre au niveau industriel car elle permet d'isoler un sous-produit très intéressant et valorisable, l'heptanal **7**.

B. Valorisation du sous-produit heptanal 7

L'heptanal **7** est un sous-produit valorisé car très utilisé en parfumerie. Il sert également de pré curseur à d'autres molécules odorantes comme le jasminaldéhyde **8** (ou α -pentylcinnamaldéhyde).

Le jasminaldéhyde **8** est synthétisé à partir de l'heptanal **7** et du benzaldéhyde **9** en présence d'un catalyseur. L'équation de réaction est représentée sur la figure 10.

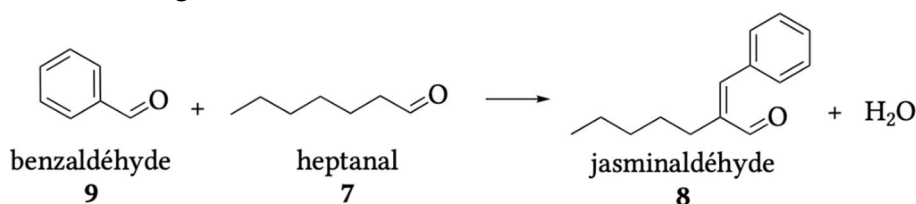


FIGURE 3 – Équation de formation du jasminaldéhyde **8** à partir du benzaldéhyde **9** et de l'heptanal **7**.

Les caractéristiques spectroscopiques du jasminaldéhyde **8** sont fournies ci-après :

— **Spectre RMN ^1H (400 MHz, dans le solvant CDCl_3) du jasminaldéhyde **8****

$\delta(\text{ppm})$: 9,53 (s, 1H), 7,53-7,38 (m, 5H), 7,21 (s, 1H), 2,52 (t, 2H), 1,55-1,32 (m, 6H), 0,91 (t, 3H).

Abréviations utilisées : s pour singulet, t pour triplet, m pour tout autre signal plus ou moins complexe.

— **Spectre infrarouge du jasminaldéhyde **8****

Le spectre infrarouge présente, entre autres, des bandes remarquables vers 2710, 1680 et 1620 cm^{-1} .

Q6. Attribuer les signaux du spectre RMN ^1H du jasminaldéhyde **8** aussi précisément que possible. Justifier chaque attribution par analyse du déplacement chimique, et de la multiplicité du signal. On présentera les réponses dans le tableau fourni sur **l'annexe 1** à rendre avec la copie.

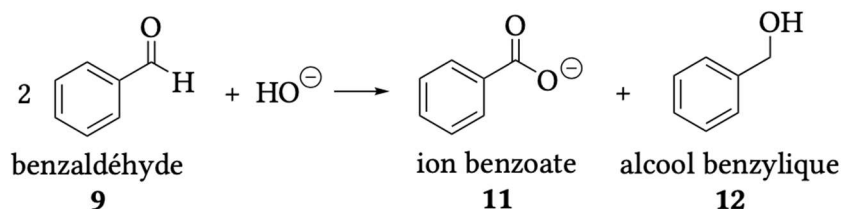
Q7. Attribuer les bandes du spectre infrarouge du jasminaldéhyde **8**. Expliquer la valeur plus basse qu'attendue pour la bande à 1680 cm^{-1} .

Q8. Indiquer le nom de la réaction mise en jeu pour la formation du jasminaldéhyde **8** à partir de l'heptanal **7** et du benzaldéhyde **9** avec l'hydroxyde de potassium (KOH) comme catalyseur et proposer un mécanisme pour cette transformation.

Lorsque la synthèse du jasminaldéhyde **8** est réalisée sans précaution particulière, c'est-à-dire en mélangeant par exemple une quantité équimolaire de benzaldéhyde **9** et d'heptanal **7** dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium et en portant le milieu réactionnel au reflux, deux réactions secondaires sont observées :

— la formation d'un produit secondaire **10** de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ dont le spectre RMN ^1H dans le solvant CDCl_3 fournit les signaux suivants : $\delta(\text{ppm})$: 9,35 (s, 1H) ; 6,44 (t, 1H) ; 2,34 (t, 2H) ; 2,25-2,19 (m, 2H) ; 1,53-1,45 (m, 2H) ; 1,40-1,23 (m, 12H) ; 0,92-0,86 (m, 6H).

— la réaction de Cannizzaro se déroulant en milieu aqueux fortement basique :



Q9. Proposer une structure pour le produit secondaire **10** ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$) et donner son nom en nomenclature systématique. Écrire l'équation de réaction expliquant sa formation. *Pour la détermination de la structure, il sera possible de s'aider du spectre de RMN, mais aucune attribution n'est demandée.*

De nombreuses études ont été reportées pour trouver les conditions de synthèse optimales du jasminaldéhyde **8**. Différentes conditions opératoires sont décrites dans le tableau 1 où sont indiqués le taux de conversion τ_h de l'heptanal **7**, les proportions de jasminaldéhyde **8** (noté p_J) et de produit secondaire **10** ($C_{14}H_{26}O$) (noté p_{PS}) formés. Ces grandeurs sont définies à partir des quantités de matière n_i des composés **i** correspondants.

$$\tau_h = \frac{n_{7consommé}}{n_{7initial}} \quad p_J = \frac{n_8}{n_8+n_{10}} \quad p_{PS} = \frac{n_{10}}{n_8+n_{10}}$$

	Conditions opératoires	τ_h	p_J	p_{PS}	Remarques
1	heptanal (1,0 éq) ajout pendant 4 h, benzaldéhyde (1,4 éq) catalyseur : KOH (0,37 éq) solvant : eau/diéthylène glycol (1/10), 45°C, 25 min ¹	90%	98,50%	1,50%	Milieu réactionnel homogène. Composés 11 et 12 observés
2	heptanal (1,0 éq), benzaldéhyde (2,0 éq) catalyseur: L-proline (0,40 éq), acide benzoïque (0,40 éq) sans solvant, 125°C, 1h ²	99%	94%	6%	Milieu réactionnel homogène.
3	heptanal (1,0 éq), benzaldéhyde (15 éq) catalyseur: MgO-NO ₃ -H ₂ O ₂ (25 mg/mmol heptanal) sans solvant, 140°C, 6h ³	>99%	94%	6%	Milieu réactionnel hétérogène. Catalyseur solide réutilisable.

TABLEAU 1 – Exemples de conditions opératoires pour la synthèse du jasminaldéhyde **8** à partir de benzaldéhyde **9** et d'heptanal **7**.

Abréviation utilisée : éq = équivalent. Le nombre d'équivalent d'un réactif A est la quantité de matière de A divisée par la quantité de matière d'un réactif B, le réactif B servant de référence.

Q10. Justifier que les conditions citées dans le tableau 1 impliquent toutes un chauffage. Donner la structure du produit qui serait obtenu a priori en l'absence de chauffage.

Q11. Commenter la stratégie adoptée pour les conditions 1 (mode d'ajout des réactifs, proportions des réactifs).

Les auteurs des conditions 2 et 3 ont développé de nouvelles méthodes pour minimiser les réactions secondaires.

Q12. Indiquer comment les conditions 2 et 3 permettent d'éviter une des réactions parasites citées précédemment.

Q13. Discuter les autres avantages des conditions 2 et 3 par rapport aux conditions 1.

¹ Payne, **1994** Brevet EP0392579A2

² V. Subba Rao Ganga, S.H.R. Abdi, R.I. Kureshy, N.H. Khan, H.C. Bajaj, *Indian J. Chem.*, **2016**, 55A, 950-955

³ Fan, *Energ. Souce Part A*, **2019**

C. Fonctionnalisation : synthèse de l'acide 11-aminoundécanoïque 5

L'undécylénate de méthyle **3** subit une étape de saponification conduisant à l'acide undécylénique **4**. Ce dernier est ensuite converti en acide 11-bromoundécanoïque **13** en présence de bromure d'hydrogène HBr et de peroxyde de benzoyle (PhC(O)O_2) sous irradiation UV (figure 11).

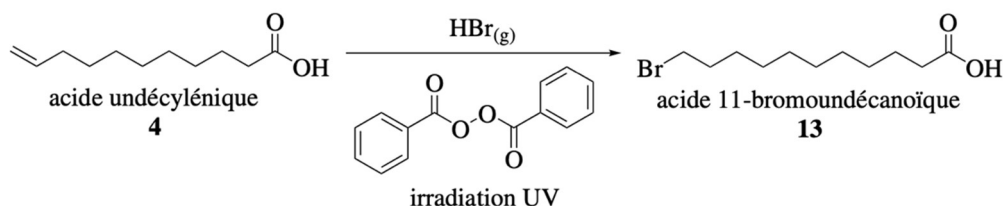


FIGURE 4 – Hydrobromation de l'acide undécylénique **4**.

Q14. Proposer les conditions expérimentales nécessaires pour réaliser une saponification. Quelle est l'étape ultérieure nécessaire à l'obtention de l'acide undécylénique **4** ?

Q15. Proposer un mécanisme et indiquer la structure du produit qui serait obtenu à partir de l'acide undécylénique **4** mis en présence uniquement de bromure d'hydrogène (sans peroxyde de benzoyle). Quel est l'intérêt du peroxyde de benzoyle ?

La dernière fonctionnalisation consiste à convertir l'acide 11-bromoundécanoïque **13** en acide 11-aminoundécanoïque **5** en présence d'une solution aqueuse d'ammoniac NH_3 (figure 12). Le produit obtenu est ensuite purifié par recristallisation dans l'eau.

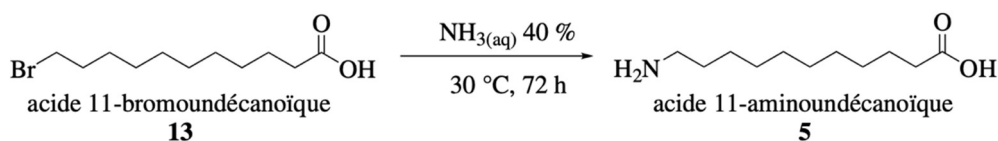


FIGURE 5 – Amination de l'acide 11-bromoundécanoïque **13**.

Les procédés industriels actuels permettent d'obtenir 1 tonne d'acide 11-aminoundécanoïque **5** à partir de 2,7 tonnes d'huile de ricin.

Q16. Justifier que l'ammoniac soit introduit en très gros excès. Quelle est la forme majoritaire réellement obtenue de l'acide 11-aminoundécanoïque, dans ces conditions.

Q17. Proposer un axe de prédominance des formes majoritaires de l'acide 11-aminoundécanoïque en fonction du pH. Commenter. Quelle étape non mentionnée dans la séquence réactionnelle présentée FIGURE 5 sera nécessaire pour obtenir l'acide 11-aminoundécanoïque ?

Q18. Rappeler le principe de la recristallisation (dix lignes maximum). Représenter un schéma légendé du montage utilisé.

D. Polymérisation : synthèse du Rilsan® (polyamide 11)

La dernière étape est la polymérisation de l'acide 11-aminoundécanoïque **5**, le polymère obtenu étant commercialement appelé le Rilsan®.

Les polyamides sont des matériaux présentant généralement une grande résistance mécanique, chimique et thermique, une haute dureté ainsi qu'une faible densité (tableau 3). Ces matériaux légers et résistants se retrouvent donc dans de très nombreux domaines tels que l'industrie textile, automobile ou encore dans l'aérospatial.

Le nylon (ou polyamide 6,6) est la première fibre synthétique et s'est rapidement imposé dans l'industrie textile. Le Kevlar® démontrant une résistance et une rigidité exceptionnelles est utilisé dans la confection de gilet pare-balles. Le Rilsan® présente l'avantage d'absorber nettement moins l'eau que les autres polyamides et se retrouve également dans de multiples applications comme le matériel sportif.

Caractéristiques	Rilsan®	Nylon	Kevlar®
Densité	1,03	1,14	1,444
Absorption de l'eau (% en masse de polymère) dans une atmosphère avec un taux d'humidité de 50 %	0,90%	2,50%	4,50%

TABLEAU 2 – Quelques propriétés du Rilsan®, du nylon et du Kevlar®.

Les voies de synthèse du nylon et du Kevlar® sont représentées dans la figure 14.

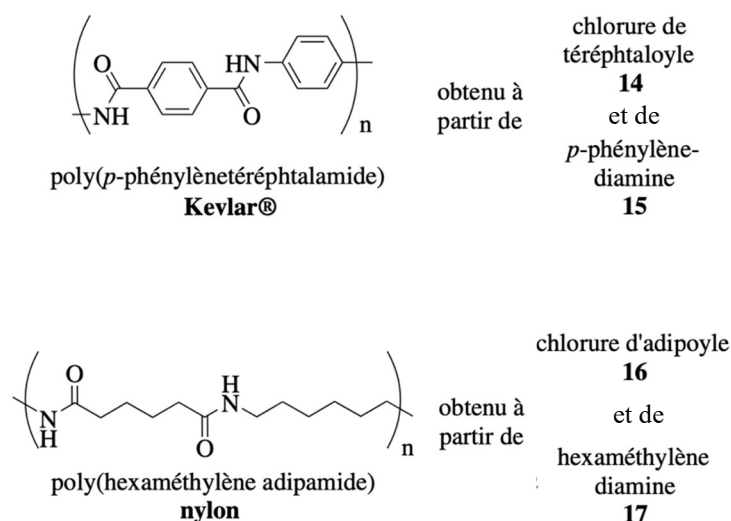


FIGURE 6 – Structures et nom des monomères du Kevlar® et du nylon.

Q19. Donner le motif du Rilsan® obtenu par la polymérisation de l'acide 11-aminoundécanoïque **5**. Proposer le bilan de la réaction de polymérisation pour la formation d'une molécule de polymère à *n* motifs.

Q20. Dédurre de la structure du Kevlar® les structures des 2 monomères **14** et **15** nécessaires à sa formation. Écrire le mécanisme de la réaction entre une molécule de chlorure de téréphtaloyle **14** et une molécule de *p*-phénylènediamine **15**. Indiquer la structure du sous-produit formé. Justifier que la réaction soit réalisée en présence de pyridine.

Q21. Quels sont les noms officiels (UIPAC) des 2 monomères nécessaires à l'obtention du nylon ? Quelle méthode proposez-vous pour obtenir le chlorure d'adipoyl **16** à partir d'un diacide. Equilibrer la réaction.

Q22. Identifier la nature de l'interaction prédominante entre l'eau et les macromolécules constituant le polyamide lorsque le matériau absorbe de l'eau. Justifier alors que pour une même masse initiale de polymère, l'absorption de l'eau par le Rilsan® est très inférieure à celles des autres polyamides, tels que le nylon ou le Kevlar® (TABLEAU 2). Conclure quant à la pertinence de l'utilisation du Rilsan® pour le matériel sportif.

II. Chimie pharmaceutique

Toutes les données nécessaires à la résolution de cette partie sont fournies page 18

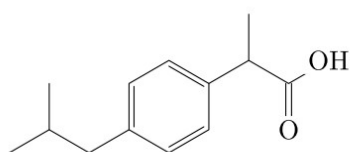
Les principes actifs sources de médicaments puisent leur origine dans le monde minéral, végétal ou animal ou sont obtenus par voie synthétique au laboratoire, les procédés étant parfois étendus à l'échelle industrielle.

Aujourd'hui la mise sur le marché de médicaments nécessite notamment, entre autres obligations :

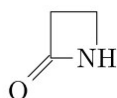
— d'assurer un contrôle qualité ;

— de caractériser la stabilité du médicament afin d'en fixer la posologie et la date de péremption.

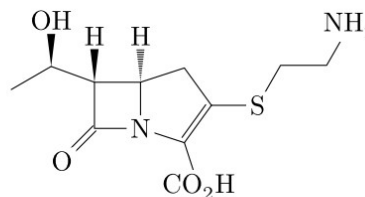
Ce sujet propose d'aborder successivement ces 2 aspects sur les exemples concrets de l'ibuprofène et de la thiénamycine, un antibiotique dont la structure présente un noyau β -lactame.



Ibuprofène



Noyau β -lactame



Thiénamycine

A - Contrôle qualité du produit commercialisé

Cette partie porte sur un contrôle qualité d'un comprimé commercial d'ibuprofène dont une des indications de la notice est la suivante :

« La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé. »

Dans l'optique de vérifier la conformité de la notice, un expérimentateur (expérimentateur A) souhaite estimer la masse d'ibuprofène contenue dans un comprimé et l'incertitude-type associée. Le protocole⁴ mis en œuvre est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit un comprimé d'ibuprofène écrasé au mortier ainsi que de la soude **en excès**. Après agitation vigoureuse durant 15 minutes, le comprimé est quasi dissous. Le contenu de l'erlenmeyer est filtré à l'aide d'un dispositif de type Büchner. La solution obtenue est transférée dans un bécher de 200 mL. La fiole à vide est soigneusement rincée avec de l'eau distillée, l'eau de rinçage étant ensuite additionnée à la solution précédente. Soit (S) la solution contenue dans le bécher. On suit par pH-métrie le titrage de la solution (S) par de l'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q 23. Justifier que l'ibuprofène soit soluble en milieu basique. Indiquer l'intérêt de filtrer la solution à titrer avant le titrage.

Q 24. En adoptant une représentation simplifiée de l'ibuprofène (RCOOH), écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre la substance active ibuprofène et la soude lors de la dissolution du comprimé. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique et conclure. En appelant m_I la masse d'ibuprofène contenue dans un cachet, et N_{OH} le nombre de moles de soude introduite en excès, établir un tableau d'avancement en nombre de moles.

Q 25. En supposant que les autres substances contenues dans le comprimé ne présentent pas de réactivité acido-basique, préciser quelles sont les espèces susceptibles d'être dosées par addition d'acide. Ecrire les 2 réactions de dosages associées qui se produiront.

La courbe de titrage et sa dérivée première sont données sur la FIGURE 7, page suivante.

⁴ D'après Bayle, J. P. (2008). 400 manipulations commentées de chimie organique. Ellipses.

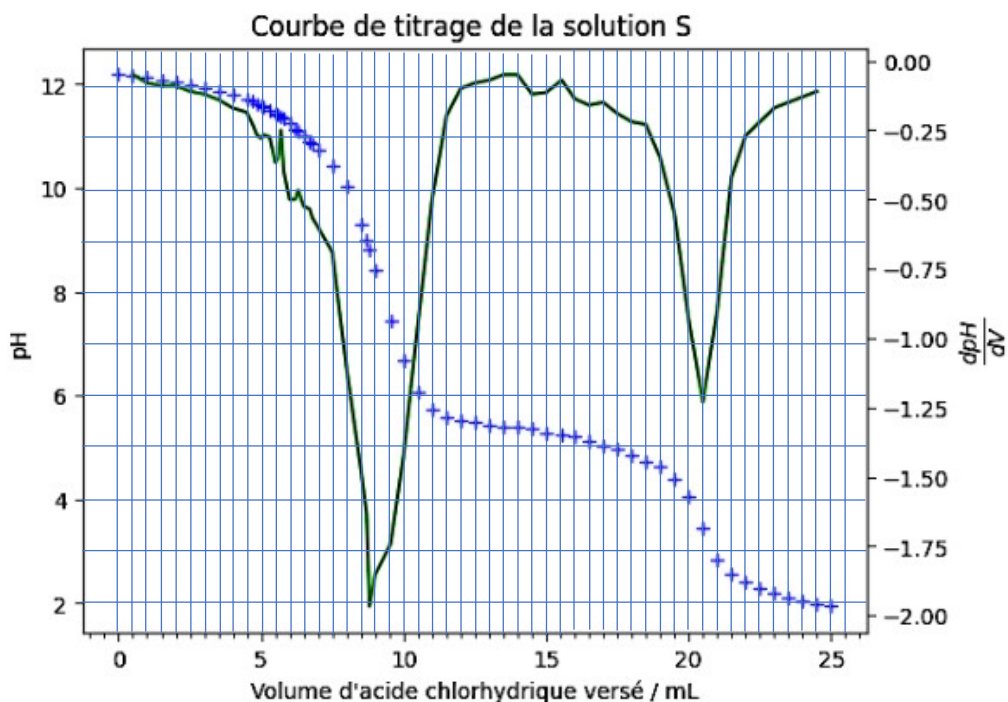


FIGURE 7 Courbe de titrage pH-métrique de la solution (S) par l'acide chlorhydrique et dérivée première

Q26. Déterminer graphiquement les valeurs des deux volumes équivalents lisibles lors de ce dosage. Justifier l'allure de la courbe de dosage, en précisant les phénomènes dans chaque partie du dosage.

Q27. Exploiter le titrage afin de déterminer une valeur de la masse d'ibuprofène contenue dans le comprimé.

La description complète de la composition de l'excipient du comprimé commercial d'ibuprofène est la suivante : « La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé. Les autres substances sont :

- Acide stéarique, silice colloïdale anhydre, croscarmellose sodique, citrate de sodium, laurylsulfate de sodium.
- Enrobage : gomme arabique, talc, carmellose sodique, saccharose, macrogol 6000, dioxyde de titane (E171).
- Encre d'impression rouge : gomme laque (Shellac), oxyde de fer rouge (E172), propylène glycol (E1520), hydroxyde d'ammonium (E527), siméthicone. »

Q28. Justifier que l'hydroxyde d'ammonium soit en réalité dans l'eau de l'ammoniac NH_3 .

Q29. A l'aide des données fournies sur les propriétés acido-basiques de certaines des substances présentes (les autres n'ayant aucune propriété acido-basique), préciser sous quelles formes se présentent ces espèces après dissolution dans un excédent de soude, dans la solution (S) qui a été dosée.

Q30. En déduire l'ensemble des bases dosables au cours de ce dosage. Préciser finalement quelles espèces sont dosées dans chaque partie du dosage, en écrivant toutes les réactions associées.

Q31. Commenter le résultat obtenu en Q27.

B- Étude de la dégradation d'un dérivé de la thiénamycine

La stabilité d'un médicament et la prévision de sa durée de vie reposent sur une étude de l'évolution de la concentration du principe actif en solution aqueuse (dans des conditions acides ou basiques données) à température fixée. Les directives d'ICH (*International Conference on Harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use*) font référence et sont essentielles pour fixer la date de péremption des produits finis.

Si l'ibuprofène présente une très forte stabilité (sa date de péremption est de 4 à 5 ans), ce n'est pas le cas de la plupart des antibiotiques, telle que la (+)-thiénamycine (figure 8 a) ou l'un de ses dérivés, l'imipénem (figure 8 b) dont la stabilité en milieu aqueux est étudiée dans cette partie.

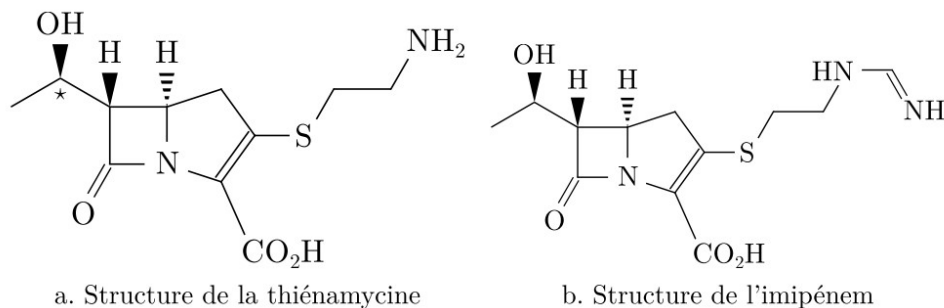


FIGURE 8

Étude structurale de la thiénamycine

Q32. Indiquer la signification physique du symbole (+) devant thiénamycine.

Q33. Attribuer le descripteur stéréochimique de la double liaison CC dissymétrique ainsi que de l'atome de carbone stéréogène repéré par un astérisque dans la structure de la thiénamycine.

Q34. Déterminer le nombre total de stéréoisomères de configuration de la thiénamycine. Justifier la réponse. On ne demande pas de les représenter.

Cinétique de dégradation de l'imipénem en milieu tampon

On étudie la cinétique d'hydrolyse de l'imipénem noté Im à 298 K en présence d'un tampon phosphaté. La réaction modélisant la transformation admet un ordre. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

$T = 298\text{K}$, concentration initiale en imipénem $[\text{Im}]_0 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_0 = [\text{HPO}_4^{2-}]_0 = 1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La cinétique est suivie par des mesures d'absorbance notée A à 300nm. Les spectres d'absorption de l'imipénem (courbe A) et d'un de ses produits d'hydrolyse (courbe B) sont reproduits sur la figure 9.

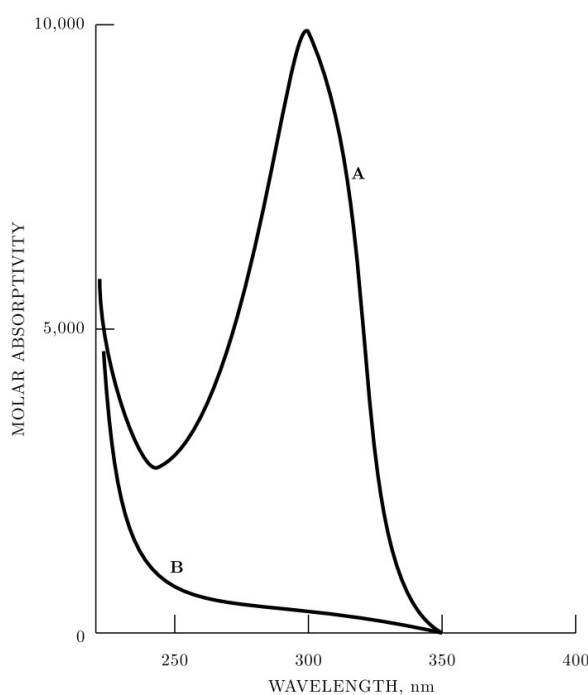


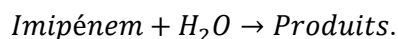
FIGURE 9 Spectre d'absorption de l'imipénem et du produit d'hydrolyse

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3 (Absorbance notée A et temps t exprimé en heures).

t	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	1,00	0,96	0,92	0,88	0,85	0,82	0,79	0,76	0,73	0,70	0,67	0,64	0,62

TABLEAU 3 Évolution temporelle de l'absorbance A
(*Journal of Pharmaceutical Sciences Vol 87, n°12, décembre 1998, p.1572-1576*)

On admet que l'équation de la réaction modélisant la transformation s'écrit de manière simplifiée :



Q 35. Commenter les conditions expérimentales et évaluer le pH du milieu réactionnel.

Dans l'optique de proposer un modèle cinétique qui permette de décrire convenablement les résultats expérimentaux du tableau 3, on trace les nuages de points suivants et les barres d'incertitude associées :

- A en fonction du temps (figure 10)
- $\ln A$ en fonction du temps (figure 11)
- $\frac{1}{A}$ en fonction du temps (figure 12)

Les droites de régression et leur équation ont été également ajoutées à l'aide du logiciel Python.

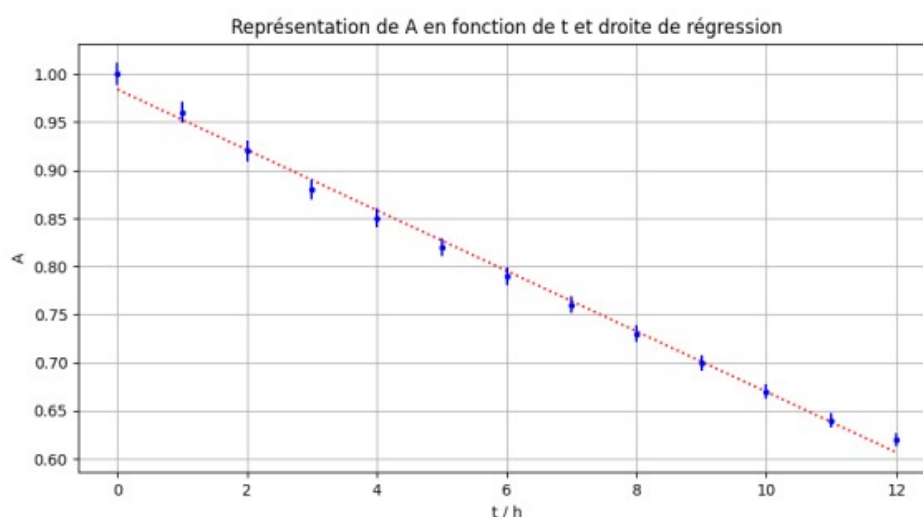


FIGURE 10 Tracé de A en fonction de t ; équation de la droite de régression $A = -0,314t + 0,984$

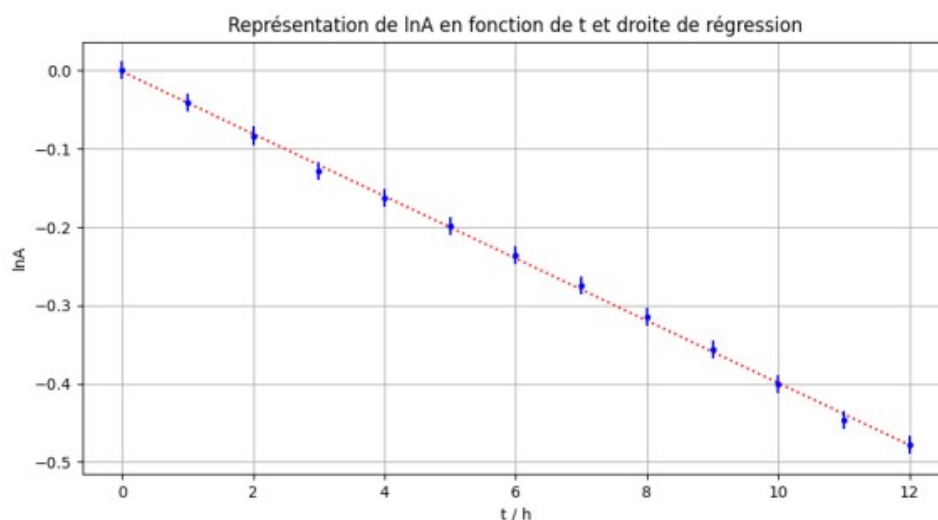


FIGURE 11 Tracé de $\ln A$ en fonction de t ; équation de la droite de régression $\ln A = -0,0397t - 0,00157$

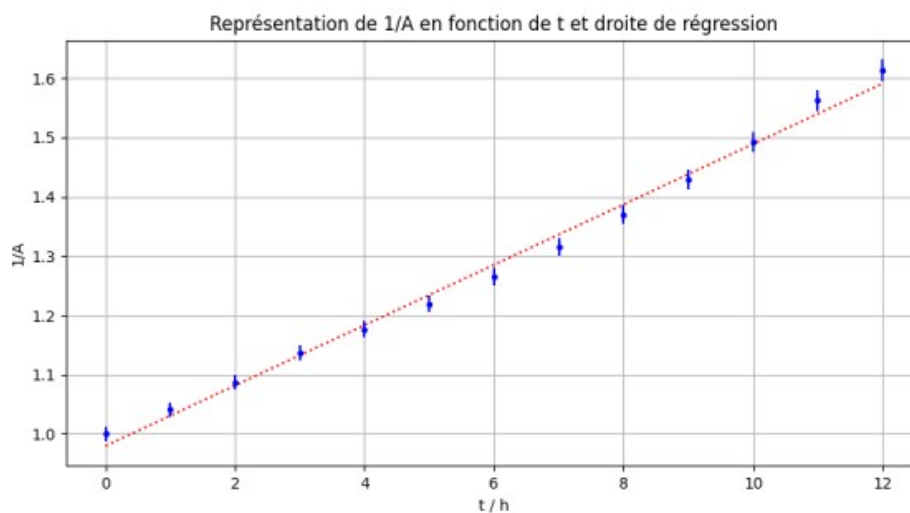


FIGURE 12 Tracé de $\frac{1}{A}$ en fonction de t ; équation de la droite de régression $\frac{1}{A} = 0,0509t + 0,980$

Q 36. Proposer un modèle cinétique macroscopique approprié (ie proposer un ordre pour la réaction) permettant d'expliquer les résultats issus du TABLEAU 3. Une réponse argumentée, précise, est attendue. En déduire la constante de la réaction.

Q37. Estimer le temps de demi-réaction pour une concentration initiale en imipénem $[Im]_0 = 3,0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$. Quelles conditions optimales préconiseriez-vous pour la conservation de l'imipénem ?

III- Isobutène : molécule clé des carburants biosourcés

Après plusieurs années de R&D et optimisation de son procédé de fermentation d'isobutène (IBN) à partir de sucres, Global Bioenergies a démarré en 2022 la première filière commerciale à base d'IBN biosourcé. Les efforts de l'entreprise ont abouti à la production d'une famille de composés 100% naturels et à haute performance qui répond à une forte demande dans divers domaines, des cosmétiques aux additifs de carburants renouvelables.

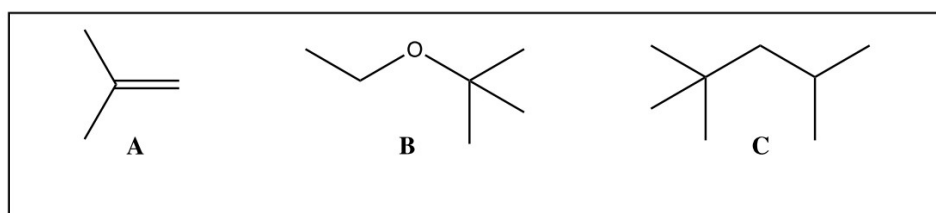
Référence : 20220708-31-32

Auteur(s) : Nicolas BARRAUD

Revue IAA

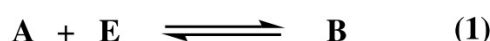
Les carburants obtenus à partir d'une source renouvelable sont qualifiés de biosourcés. Les synthèses présentées dans la partie I s'appuient sur l'usage du 2-méthylpropène, appelé plus communément isobutène, nommé **A**. La température d'ébullition de l'isobutène a pour valeur -7°C à la pression standard. Il peut intervenir dans l'obtention de deux carburants : le 2-éthoxy-2-méthylpropane aussi nommé éther de *tert*-butyle et d'éthyle (ETBE, **B**) et le 2,2,4-triméthylpentane **C**, un alcane ramifié.

Dans ce sujet, une approche thermodynamique de la réaction de formation de l'ETBE **B** sera faite afin d'optimiser le rendement et le protocole de fabrication de ce composé. L'étude thermodynamique est indépendante de l'étude des mécanismes.



Étude thermodynamique de la synthèse de l'ETBE **B**

Cette partie s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de l'ETBE. Pour dégager des comportements typiques, un système modèle simplifié mais proche de la réalité est introduit pour cette étude. Le schéma correspondant de la réaction équilibrée entre l'isobutène **A** et l'éthanol **E** est le suivant :



Étude de la thermicité de la réaction (1)

Q38. Préciser l'état physique des trois composés **A**, **E** et **B** dans les conditions standard à 298 K, puis à l'aide des données du *tableau 4*, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ de la réaction (1) à 298 K. Conclure au sujet de la thermicité de la réaction (1) dans ces conditions.

Composé	A	E	B
$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ.mol ⁻¹)	-18	-276	-351
T_{eb} (°C)	-7	73	79

Tableau 4 : enthalpies standards de formation à 298 K, et températures d'ébullition sous 1 bar des composés présents dans l'équilibre (1)

Q39. Calculer le nombre de degrés de libertés pour cet équilibre dans le cas où on travaille à 298K (on justifiera que les liquides sont miscibles). Commenter.

Les conditions opératoires pour mener cette réaction (1) sont en réalité les suivantes :

- une température T_1 égale à 67 °C ;
- une pression P_1 égale à 15 bars.

Q40. Justifier simplement, sans calcul, en prenant appui sur les données des *tableaux* 4 et 5, pourquoi ces conditions sont cohérentes avec une synthèse qui peut être conduite en phase liquide homogène.

T (°C)	-7	25	40	50	60	70	80
P_{sat} (bar)	1,0	3,0	4,6	6	7,7	9,7	12,1

Tableau 5 : pression de vapeur saturante de l'isobutène **A** en fonction de la température

Q41. Rappeler la définition de la pression de vapeur saturante.

Q42. L'enthalpie standard de vaporisation de **A** vaut + 22,4 kJ.mol⁻¹. Sans en faire le calcul, expliquer précisément comment vous obtiendriez cette valeur, en exploitant le tableau 4. En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) dans les conditions opératoires réelles. Conclure.

Q43. Indiquer le sens d'évolution de la transformation du système fermé lors d'une augmentation isobare de la température. Prévoir une conséquence de cette évolution sur la synthèse de **B**.

Q44. À température et composition constantes, indiquer l'influence de la pression sur le sens d'évolution de la transformation étudiée. Commenter.

Étude de la conversion de l'isobutène

Afin de construire un modèle prévisionnel simple d'étude de l'équilibre obtenu par la réaction (1), plusieurs hypothèses sont formulées.

La première hypothèse est que la réaction (1) se déroule en phase liquide **homogène**, dans un réacteur où la température T_1 et la pression P_1 sont fixées. La constante d'équilibre de la réaction (1) est notée K_1 . Les conditions d'étude sont précisées par les données : $T_1 = 67$ °C, $P_1 = 15$ bars, $K_1 = 31,3$.

La deuxième hypothèse est la prise en compte de la stœchiométrie du mélange, et en particulier ici d'un **excès d'éthanol**. Ainsi, si les quantités de matière n_0 mole de **A** et $\alpha.n_0$ mole de **E** sont introduites à un instant initial dans un réacteur vide, l'excès d'éthanol se traduit par l'inégalité : $\alpha > 1$.

La troisième hypothèse est que **la phase liquide possède un comportement de mélange idéal**. Comparé aux résultats expérimentaux, ce modèle donne des résultats satisfaisants.

Q45. On rappelle que dans un mélange liquide idéal, les activités sont assimilées aux fractions molaires. On note ξ l'avancement en mole de la réaction (1) à un instant quelconque. Expliciter, en fonction des paramètres introduits, le quotient de réaction Q de la réaction (1). Il est conseillé d'écrire un tableau d'avancement.

Q46. Soit θ le taux de conversion de **A** égal au rapport entre le nombre de moles de **A** qui a réagi et le nombre de moles de **A** initial. Écrire, sous forme d'une fraction et en fonction de α , l'équation vérifiée par θ . Calculer la valeur de θ lorsque l'éthanol est introduit dans des proportions stœchiométriques.

Q47. On suppose que le système a atteint l'état d'équilibre. Le calcul de $\frac{dQ}{d\alpha}$ montre qu'il est négatif.

En déduire l'influence d'un ajout d'éthanol sur l'état d'équilibre à température et pression constantes.

Q48. Dans le cas où l'on se place en large excès d'éthanol, préciser quelle valeur maximale le taux θ peut atteindre. Discuter l'intérêt éventuel pour la synthèse de travailler avec un large excès d'éthanol.

Q49. On donne sur la FIGURE 13 l'évolution du taux de conversion de l'isobutène en fonction de la température pour un système semblable à celui de l'étude précédente. Préciser quelle partie de ces courbes est en accord avec l'étude précédente, en justifiant cet accord, puis quelle partie est *a priori* incohérente. Proposer une explication à cet écart. *On pourra comparer à la fois les courbes entre elles et la position de leur optimum en se plaçant avant et après la température T_1 .*

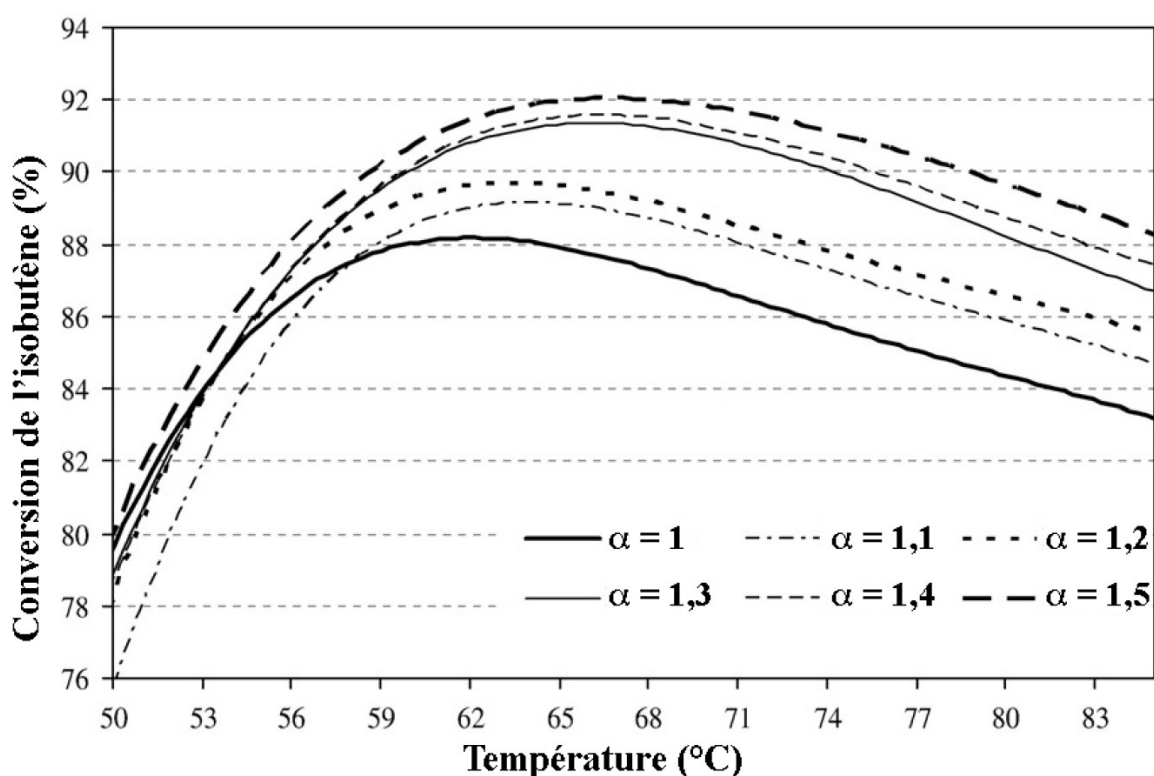


FIGURE 13 : évolution du taux de conversion de l'isobutène (en pourcent) en fonction de la température du réacteur et de l'excès initial en éthanol

Purification du milieu réactionnel par distillation

Donnée : $M(\text{éthanol}) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{ETBE}) = 102 \text{ g.mol}^{-1}$

La synthèse industrielle de l'ETBE donne en sortie du réacteur un mélange éthanol **E** / ETBE **B** qui est purifié par distillation, sous pression atmosphérique (1 bar), mais **c'est le résidu de distillation qui fournit le carburant ETBE pur.**

Ce résultat peut être interprété grâce à l'allure du diagramme binaire ETBE **B** / éthanol **E**. Pour obtenir l'allure de ce diagramme, on a tracé les courbes d'analyse thermique lors du chauffage de quelques mélanges, sous 1 bar. Les résultats sont rapportés ici, **FIGURE 14** .

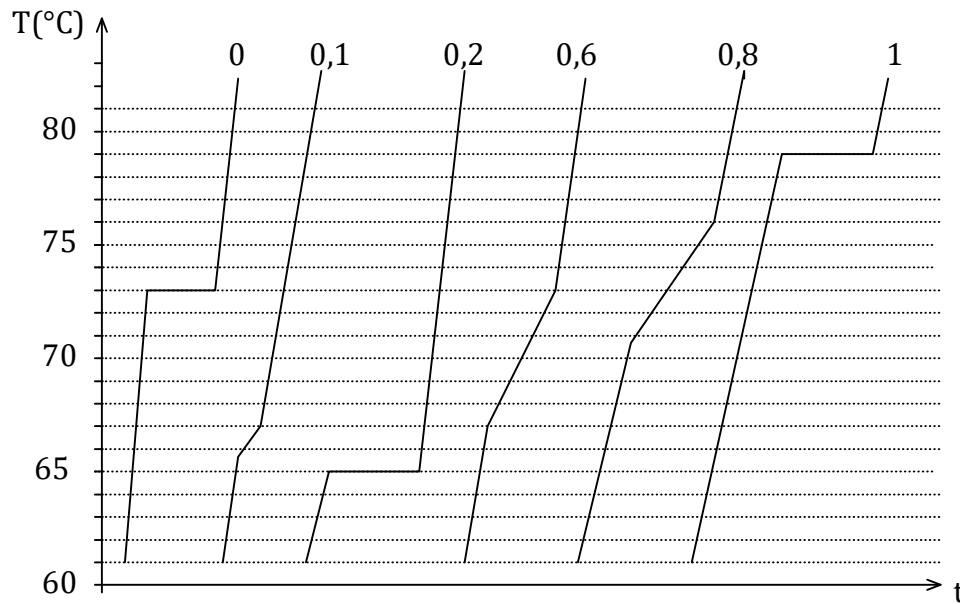


FIGURE 14 : *Courbes d'analyse thermique pour différents mélanges, sous 1 bar.*

*(Compositions données en **fraction massique d'éthanol**, w_E ,
mentionnées en haut de chaque courbe)*

Q50. En déduire l'allure du diagramme binaire ETBE / éthanol, tracé en fraction massique d'éthanol w_E , sur l'**ANNEXE 2** qui sera rendue avec la copie. Nommer les courbes et annoter les différents domaines. Préciser les points particuliers et ce qu'ils représentent. Justifier (démontrer) le palier de température pour le mélange à $w_E = 0,2$.

Q51. En déduire une propriété nécessaire du mélange en sortie du réacteur, que vous exprimerez par une condition sur la fraction massique (notée w_B), puis sur la fraction molaire (notée x_B), de l'ETBE dans le mélange de sortie, pour que le résidu de distillation soit effectivement de l'ETBE. Préciser quel sera le distillat.

Q52. Grâce au résultat de la question 46, vérifier que, dans les conditions opératoires industrielles, en travaillant dans les conditions stœchiométriques, cette condition est effectivement réalisée. Qu'en est-il si l'on travaille avec un excès d'éthanol ($\alpha = 1,5$) ? Pour ce deuxième calcul, on pourra utiliser le graphe de la FIGURE 13, pour évaluer sans calcul le taux de conversion. Conclure.

DONNÉES POUR la PARTIE I

Données de pK_A

Couple	R-OH / R-O ⁻	R-NH ₃ ⁺ / R-NH ₂	R-COOH / R-COO ⁻
pK_A	18	10	5

Pyridine :



$pK_A = 5,2$

Données pour la spectroscopie de RMN ¹H

Gamme de déplacements chimiques pour le noyau d'hydrogène :

Environnement	Déplacement chimique (ppm)
CH ₃ -C	0,8 - 1,0
-CH-C	1,2 - 1,7
-CH-C=C	2,1 - 2,5
-CH-C=O	2,1 - 2,5
-HC=C- (alcène)	4,5 - 6,0
-HC=C- (benzène)	6,8 - 8,2
-HC=O	9,5 - 10

Données pour la spectroscopie infrarouge

Gamme de fréquences de vibration de quelques liaisons caractéristiques :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
N-H (amine)	3300 – 3500	Moyenne
O-H (alcool)	3200 - 3650	Intense et large
C-H (alcène)	3000 - 3100	Moyenne
C-H (alcane)	2850 - 3000	Moyenne
C-H (aldéhyde)	2690 - 2840	Moyenne
C=O (ester)	1735 - 1750	Intense
C=O (aldéhyde)	1700 - 1740	Intense
C=C (alcène)	1620 - 1690	Intense

DONNÉES POUR la PARTIE II

Masse molaire de l'ibuprofène : $M = 206,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données à $T = 298 \text{ K}$:

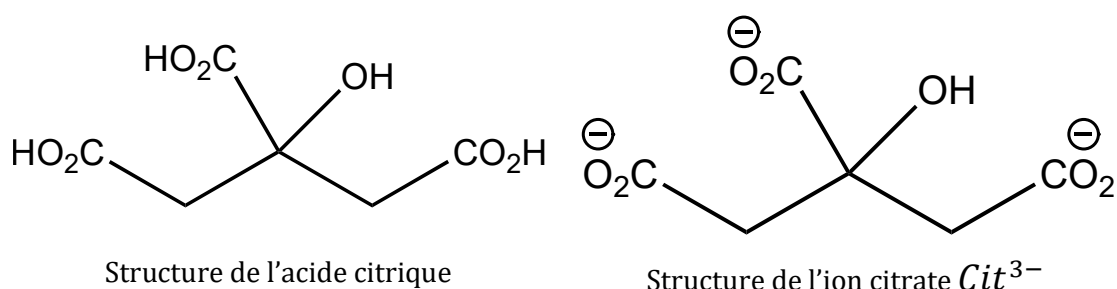
— Constante d'acidité de l'ibuprofène noté RCOOH : $pK_a = 4,4$

— Constantes d'acidité de l'acide phosphorique H_3PO_4 :

$$pK_{a_1} = 2,2 ; pK_{a_2} = 7,2 ; pK_{a_3} = 12,3$$

— Constantes d'acidité de l'acide citrique (représenté ci-dessous) noté H_3Cit :

$$pK_{a_1} = 3,1 ; pK_{a_2} = 4,8 ; pK_{a_3} = 12,3$$



— Constante d'acidité de l'acide stéarique noté StCO_2H : $pK_a = 4,8$

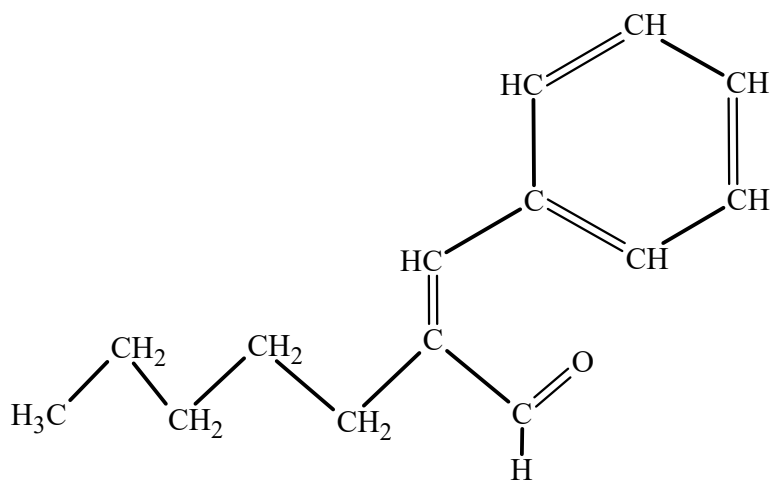
— Constante d'acidité de l'ion ammonium NH_4^+ : $pK_a = 9,2$

— Constante d'autoprotolyse de l'eau : $pK_e = 14,0$

NOM, Prénom :

ANNEXE 1, Q 6

A rendre avec la copie



Déplacement chimique δ (ppm)	Attribution	Intégration	Justification de la valeur de δ	Multiplicité	Justification de la multiplicité
0,91		3H			
1,32-1.55		6H			
2,52		2H			
7,21		1H			
7,38-7,53		5H			
9,53		1H			

NOM, Prénom :

ANNEXE 2, Q 50

A rendre avec la copie

