

1^{ère} partie : Réacteurs ouverts

Sujet A*Autour du méthacrylate de méthyle*

Le marché mondial de méthacrylate de méthyle (noté MMA par la suite) est estimé à plus de 3 millions de tonnes pour l'année 2017. L'industrie automobile et le domaine de la construction et de la rénovation immobilières sont les principaux utilisateurs de MMA (plus de 80%), mais la demande croit très fortement dans le secteur de l'électronique en particulier pour le développement des écrans plats. En France, le principal producteur de MMA est Arkema. La plateforme de Carling/Saint-Avoid, située dans l'est de la France, regroupe le centre de recherche et procédés acryliques et les unités de production d'acide acrylique et de monomères acryliques.

Ce problème étudie quelques aspects d'un procédé de production en continu du méthacrylate de méthyle exploitant le procédé « Elf-Atochem ».

Le schéma de l'unité de production en continu du méthacrylate de méthyle est reproduit figure C (voir annexe) ; y figurent l'implantation des différents appareils et quelques informations sur les débits entrants et sortants, les compositions des différentes phases (notées ω , ω représentant les fractions massiques) et les températures.

Seule l'unité de synthèse du méthacrylate de méthyle où les trois étapes de la synthèse s'effectuent dans trois réacteurs successifs **R1**, **R2** et **R3** sera étudiée.

Le schéma de synthèse du procédé est représenté figure 1.

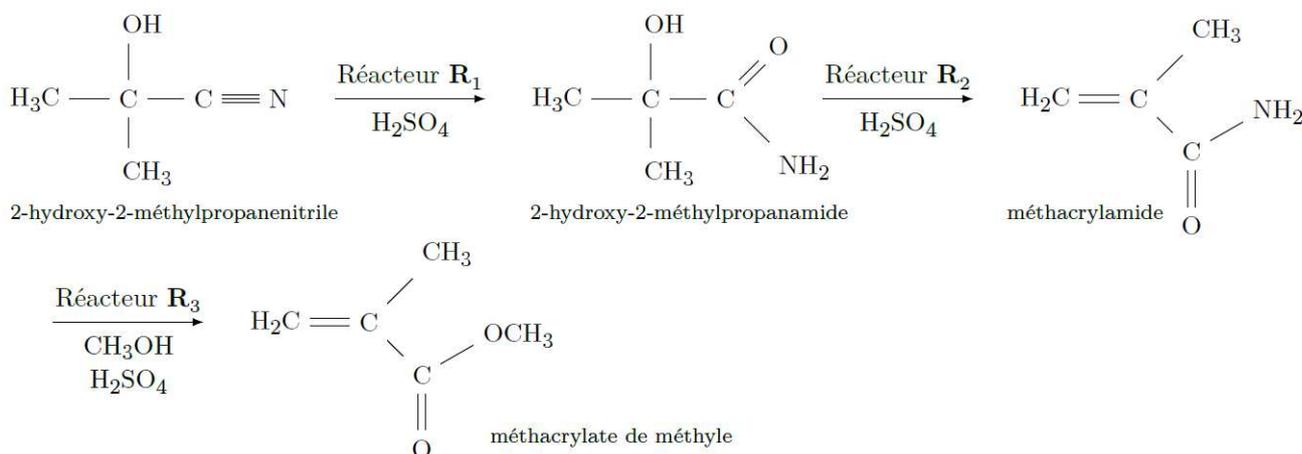


Figure 1 Schéma de synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

L'obtention d'une tonne de MMA requiert, environ, 970 kg de 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile, 380 kg de méthanol et 1700 kg d'acide sulfurique concentré. On obtient comme sous-produits environ 2700 kg d'acides résiduels composés essentiellement d'hydrogénosulfate d'ammonium $\text{NH}_4(\text{HSO}_4)$ et d'acide sulfurique.

I.A.1) Évaluer le rendement de la synthèse.

Deux réacteurs en série **R1** et **R2** permettent l'obtention du méthacrylamide.

I.A.2) Écrire les équations des réactions modélisant les transformations chimiques intervenant dans chacun des deux réacteurs **R1** et **R2**.

I.A.3) Pour 5/2 Le contenu du réacteur **R1** doit-il être chauffé ou refroidi afin de maintenir sa température constante, voisine de 90 °C ?

I.A.4) Pourquoi utiliser deux réacteurs successifs **R1** et **R2** dans cette unité de synthèse ?

I.A.5) Justifier la nature des espèces chimiques sortant du réacteur **R3**.

I.A.6) Déterminer la valeur du débit massique du méthanol entrant dans le réacteur **R3**.

Données

Extrait du tableau périodique

Numéro atomique	1	6	7	8	16	17	56
Symbole	H	C	N	O	S	Cl	Ba
Masse molaire atomique (g·mol ⁻¹)	1,01	12,0	14,0	16,0	32,1	35,5	137

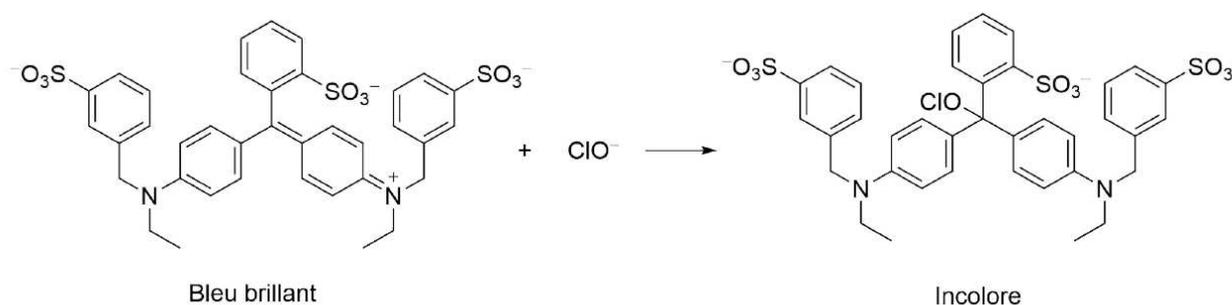
Grandeurs thermodynamiques (à 298 K)

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C sous 1 bar)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)
2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile (<i>ℓ</i>)	85		-120
2-hydroxy-2-méthylpropanamide (<i>ℓ</i>)	103		-470
MMA	100	100,5	
H ₂ O (<i>ℓ</i>)	18	100,0	-290
CH ₃ OH	32	65,0	
H ₂ SO ₄	98		
(NH ₄) ₂ SO ₄	132		

Sujet B Cinétiques de décoloration impliquant l'hypochlorite de sodium.

Nous allons nous intéresser à la cinétique de décoloration d'un colorant alimentaire le bleu brillant FCF, aussi appelé E133. Une explication possible pour cette décoloration est la rupture de la délocalisation électronique suivant la réaction suivante :



On supposera dans la suite que la seule espèce qui absorbe à la longueur d'onde utilisée $\lambda = 628 \text{ nm}$ est le bleu brillant FCF.

Le protocole suivi pour la détermination de la loi cinétique est décrit dans le document 1.

DOCUMENT 1 – Mode opératoire de détermination de la cinétique de décoloration d'un colorant alimentaire par l'eau de Javel.

La détermination de la cinétique de la réaction est effectuée dans un réacteur ouvert parfaitement agité. Elle est basée sur la mesure de l'absorbance à l'état stationnaire de la solution contenue dans le réacteur.

Le mode opératoire suivi est le suivant :

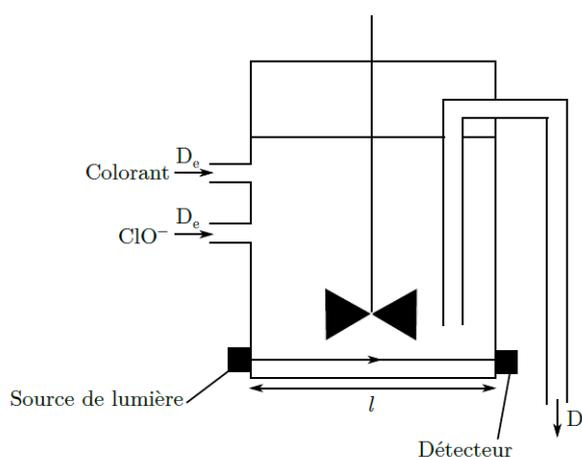
* Le réacteur est préalablement rempli d'eau distillée afin d'effectuer le blanc d'absorbance.

* Une fois que l'eau a été drainée en dehors du réacteur, exactement 300 mL de la solution de colorant, à la concentration d'entrée c_e , est introduite dans le réacteur. L'agitation magnétique est mise en route et exactement 300 mL d'une solution d'eau de Javel est introduite. L'absorbance initiale A_0 est mesurée après mélange. L'acquisition temporelle de l'absorbance de la solution est lancée lorsque l'ajout est terminé.

* Les deux pompes sont ensuite allumées pour alimenter en colorant, à la concentration c_e , et en eau de Javel de manière continue. Les débits en eau de Javel et en colorant sont réglés de telle manière à être égaux et sont ajustables jusqu'à un débit de $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

* La sortie est ensuite ouverte. Elle est constituée d'un siphon de hauteur fixe réglable. Le liquide s'écoule sous l'effet de la gravité et un tube de sortie situé à une hauteur plus élevée résulte en un volume de réacteur plus élevé. Le volume est alors déterminé en mesurant la profondeur du liquide atteinte en régime permanent. On peut ainsi faire varier le temps de passage dans le réacteur en modifiant la hauteur du tube de sortie. Il est également possible de faire varier le temps de passage en modifiant le débit d'alimentation en réactif.

Le dispositif est représenté sur le schéma suivant.



En régime permanent, le débit volumique de sortie est égal au débit volumique d'entrée total des deux réactifs :

$$D_s = D_e + D_e = 2D_e$$

Dans l'expérience menée ici, trois conditions opératoires ont été testées avec des volumes et des débits différents, comme indiqué dans le tableau (2).

L'absorbance dans la solution dans le réacteur évolue jusqu'à atteindre une valeur fixe en régime permanent. La valeur de l'absorbance atteinte en régime permanent sera notée A_{perm} . L'évolution de l'absorbance au cours du temps obtenue est donnée sur la figure (4) dans le cas des trois expériences décrites dans le tableau (2).

Expérience	(a)	(b)	(c)
Volume du réacteur V (mL)	600	350	350
Débit volumique total D_s ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	78,4	78,4	27,4

TABLEAU 2 – Conditions opératoires adoptées pour les trois expériences en réacteur ouvert.

22. Définir le temps de passage τ dans le réacteur en fonction du volume du réacteur V et du débit volumique total dans le réacteur D_s .

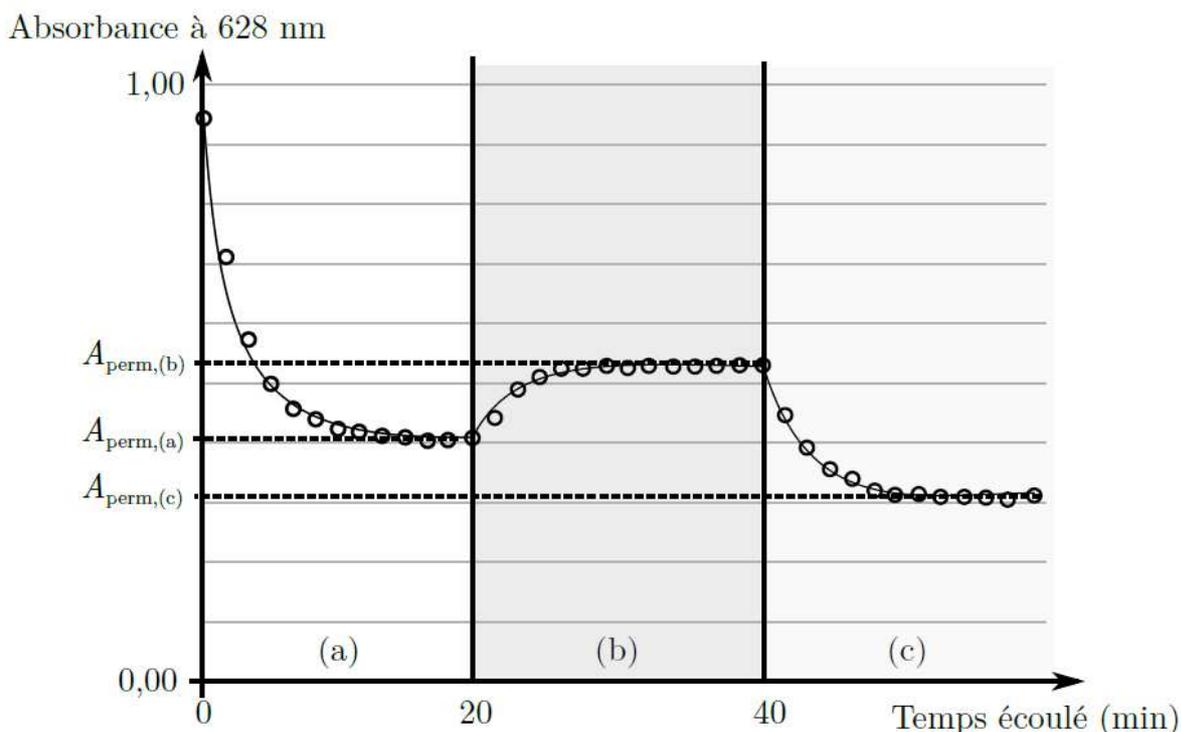


FIGURE 4 – Évolution de l'absorbance pour trois essais consécutifs. La concentration en colorant est de $12 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et la concentration en hypochlorite est de 20mmol.L^{-1} . Les lignes verticales indiquent les changements de conditions opératoires.

23. En effectuant un bilan dans le réacteur en régime permanent, montrer que la vitesse volumique de réaction de décoloration, notée v , peut s'exprimer en fonction de la concentration en colorant en entrée c_e et de la concentration en sortie du réacteur en régime permanent $c_{s,\text{perm}}$ ainsi que du temps de passage dans le réacteur τ selon la relation :

$$v = (c_e - 2 c_{s,\text{perm}}) / 2 \tau$$

24. À l'aide du mode opératoire décrit dans le document 1, exprimer la concentration d'entrée c_e en fonction de l'absorbance de la solution à $t = 0$ notée A_0 , de la largeur du réacteur l et du coefficient d'absorption molaire ϵ du colorant. Exprimer de même la concentration de sortie du réacteur c_s en fonction de l'absorbance de la solution dans le réacteur, notée A .

25. Exprimer alors la vitesse volumique de réaction v en fonction de l'absorbance initiale A_0 , de l'absorbance en régime permanent A_{perm} de la solution dans le réacteur et du temps de passage dans le réacteur τ .

26. Justifier que la concentration en hypochlorite peut être supposée constante et égale à la moitié de celle en entrée.

La loi cinétique peut alors s'écrire comme : $v = k \cdot [\text{colorant}]^\alpha \cdot [\text{ClO}^-]^\beta = k_{\text{app}} [\text{colorant}]^\alpha$
où α est l'ordre partiel par rapport au colorant et β l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite.

27. Montrer en utilisant l'équation obtenue à la question (25) que si l'ordre partiel par rapport au colorant est nul, l'absorbance en régime permanent A_{perm} vérifie l'équation (3).

$$(3) \quad A_{\text{perm}} = A_0 - k' \tau$$

où on exprimera k' en fonction de k_{app} .

28. Montrer, en utilisant l'équation obtenue à la question (25), que si la réaction est d'ordre un par rapport au colorant, l'absorbance en régime permanent vérifie l'équation (4).

$$(4) \quad A_0 / A_{\text{perm}} = 1 + k_{\text{app}} \tau$$

Les tracés de $A_0 - A_{\text{perm}}$ et de $A_0 / A_{\text{perm}} - 1$ en fonction du temps de passage τ pour les trois expériences décrites dans le tableau (2) sont données respectivement sur la figure (5) et sur la figure (6), ainsi que les équations de la régression linéaire du type $y = ax$.

29. En déduire l'ordre partiel par rapport au colorant et déterminer la constante cinétique apparente k_{app} de la réaction de décoloration.

30. Proposer un protocole reposant sur la détermination de plusieurs constantes cinétiques apparentes k_{app} permettant de vérifier que l'ordre partiel par rapport aux ions hypochlorite est de un.

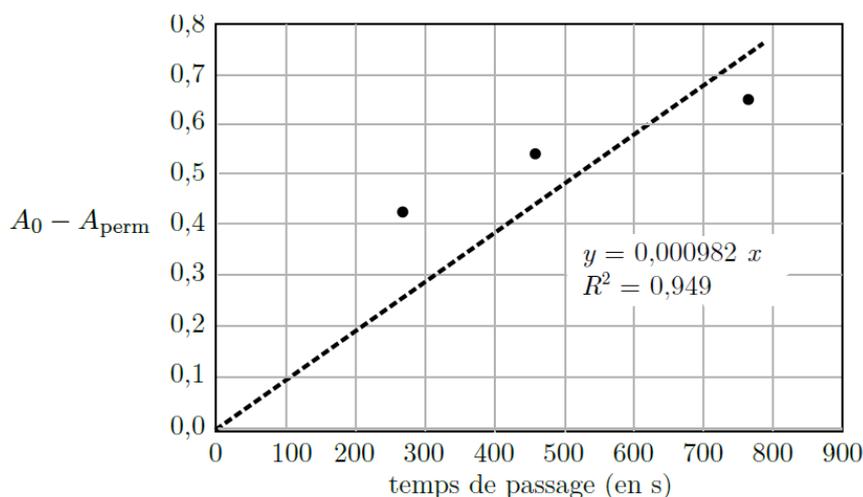


FIGURE 5 – Évolution de $A_0 - A_{\text{perm}}$ pour les trois expériences en fonction du temps de passage.

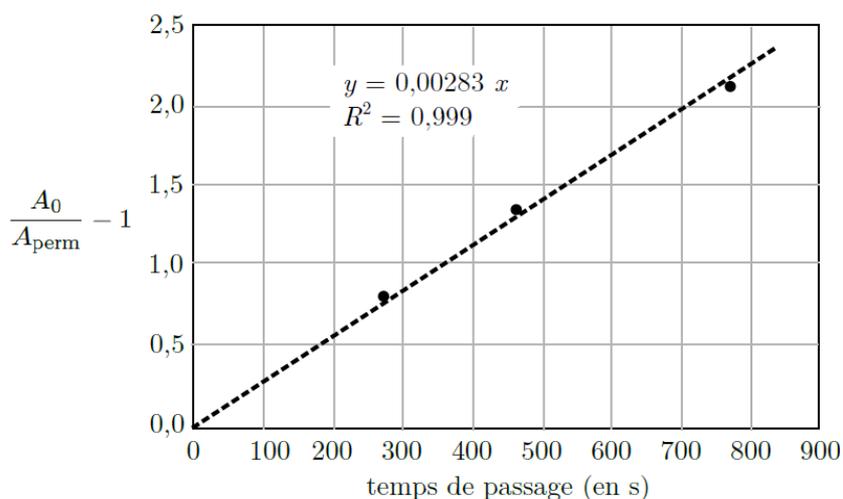


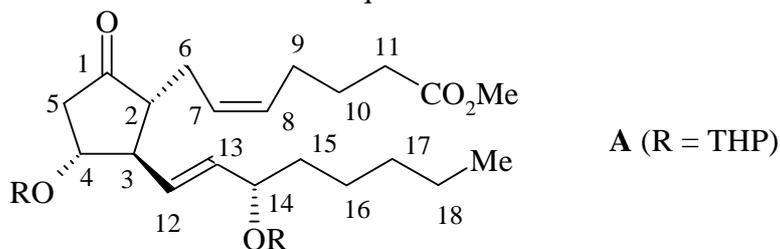
FIGURE 6 – Évolution de $A_0 / A_{\text{perm}} - 1$ pour les trois expériences en fonction du temps de passage.

2^{ème} partie : Chimie organique

Sujet C

Les prostaglandines sont des molécules qui présentent des propriétés pharmacologiques variées. Elles possèdent en particulier une action de type hormone qui contrôle des processus physiologiques importants. R. Noyori a proposé (J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 3348) une élégante synthèse de la prostaglandine **A** pour laquelle les fonctions alcool sont protégées sous forme d'éther.

Cette réaction de protection sera examinée à la question 8.

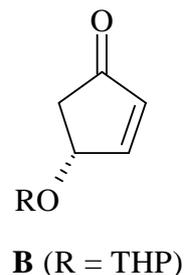


I. Stéréochimie, spectroscopie

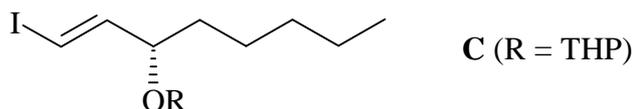
1. Indiquer les carbone asymétriques de la prostaglandine **A**.
2. Donner la configuration des carbone asymétriques du cycle de **A** en la justifiant. Donner, en justifiant, la configuration des doubles liaisons de cette prostaglandine.

L'un des produits de départ nécessaires à la synthèse de **A** est la cyclopenténone **B** :

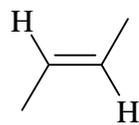
3. Quelles vibrations de valence intéressantes attend-on en spectroscopie Infra-Rouge pour une molécule **B** où R = H ? (signaler les vibrations sans donner de valeurs numériques). Quelle est la conséquence de la conjugaison présente dans cette molécule pour les absorptions IR ? Le raisonnement fera intervenir l'écriture des formes mésomères pertinentes.



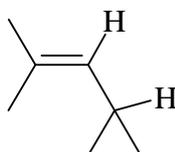
La synthèse met également en jeu l'alcène **C** :



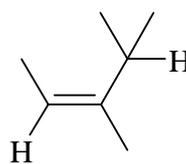
4. Représenter le spectre théorique des protons éthyléniques (échelle : 2 mm pour 1 Hz) du composé **C** en RMN, sachant que les signaux sont centrés à 6,30 et 6,64 ppm. On prendra les valeurs de constantes de couplage suivantes :



$$J = 14 \text{ Hz}$$



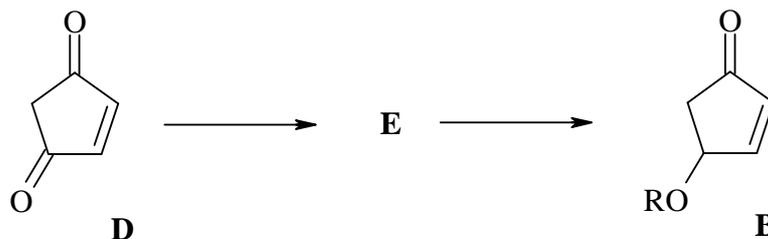
$$J = 5,5 \text{ Hz}$$



$$J = 2 \text{ Hz}$$

II. Synthèse des matières premières

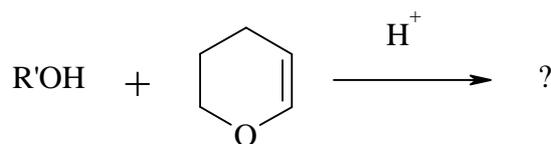
Le composé **B** est préparé en 2 étapes à partir de la cyclopentènedione **D**, la stéréochimie souhaitée étant obtenue en utilisant des réactifs chiraux. On peut considérer que la dione **D** est pratiquement plane.



6. Donner la structure du produit **E**, qui est obtenu par réaction de la dione **D** avec un réducteur chiral.
7. Pour obtenir le composé **E** souhaité, des choix sont nécessaires en matière de réactivité et

stœchiométrie du réducteur utilisé pour cette première étape. Lesquels ?

8. La deuxième étape est du type protection de fonction. Il s'agit d'une réaction d'addition d'un alcool sur un alcène, en milieu acide, selon le schéma réactionnel suivant :



Donner le mécanisme de cette réaction, discuter la stabilité des intermédiaires réactionnels envisageables et en déduire la structure du produit majoritairement formé.

9. Proposer un réducteur "classique" pour passer de **D** à **E**. Ce réducteur étant non chiral, si on l'utilisait, quelle serait la stéréochimie du composé **B** et pourquoi ?

Le dernier composé nécessaire pour la synthèse de la prostaglandine est l'ester iodé **F**.



Ce dérivé iodé **F** est préparé à partir du composé bromé correspondant. Le composé bromé réagit instantanément, en présence d'iodure de sodium dans l'acétone, pour former le dérivé **F**.

10. Quels sont les deux mécanismes possibles pour cette réaction ?

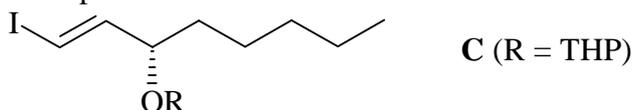
11. Quel est le mécanisme le plus probable ? Comment pourrait-on le confirmer ?

III. Synthèse de la prostaglandine

Les questions suivantes seront traitées sans tenir compte des problèmes de stéréochimie. On ne s'intéressera qu'à la réactivité des molécules en présence.

12. Montrer qu'une α -énone (par exemple la molécule **B**) présente deux sites électrophiles.

13. Dessiner et annoter le montage nécessaire pour réaliser la synthèse de l'organomagnésien issu de **I**, en précisant les conditions expérimentales.



14. Quels sont les produits **G1** et **G2** obtenus par réaction du composé **B** avec l'organomagnésien précédent suivie d'une hydrolyse ?

15. Proposer un mécanisme de formation pour **G1** puis pour **G2**. L'un des mécanismes présente un intermédiaire réactionnel, formé avant l'étape d'hydrolyse, qui possède des formes mésomères. Représenter cet intermédiaire. En déduire sa réactivité.

16. En considérant que cet intermédiaire peut réagir avec un halogénure de type $\text{R}''\text{-X}$, quels seront les produits obtenus ?

17. En déduire la méthodologie de synthèse adoptée par Noyori pour préparer la prostaglandine **A** à partir des composés **B**, **C** et **F**.

Sujet D

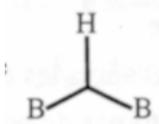
Structure et réactivité des boranes B_pH_{p+q}

2-1 La liaison à 3 centres - 2 électrons

On rappelle que la configuration électronique du bore est $1s^2 2s^2 2p^1$. BH_3 existe en fait sous forme d'un dimère B_2H_6 pour lequel les études structurales révèlent l'existence de deux hydrogènes terminaux par atome de bore et de deux hydrogènes en pont entre les deux atomes de bore.

2-1-1 La liaison covalente est généralement présentée comme une liaison à deux centres - deux électrons (2c-2e) : elle correspond alors au recouvrement entre deux orbitales atomiques, occupées chacune par un électron. Montrer d'après le nombre total d'électrons de valence que la structure de B_2H_6 ne peut être uniquement fondée sur des liaisons de ce type.

2-1-2 De tels composés sont dits déficients en électrons. Pour rendre compte de leur structure, le concept de liaison à trois centres - deux électrons (3c-2e) a été introduit. Une telle liaison sera



symbolisée BHB et notée BHB.

En déduire pour B_2H_6 une description des liaisons compatible avec le nombre total d'électrons de valence.

3-2 La réaction d'hydroboration

3-2-1 supprimé

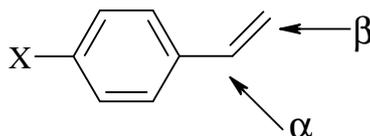
3-2-2 La réaction d'hydroboration (H.C. Brown, Prix Nobel de Chimie 1979) s'est révélée très féconde sur le plan synthétique. Elle correspond à l'addition de bore et d'hydrogène sur un alcène. Le déroulement stéréochimique de la réaction montre une addition **SYN** de l'hydrogène et du bore sur l'alcène.

L'électronégativité des éléments Bore et Hydrogène est respectivement de 2,01 et 2,2 sur l'échelle de Pauling. Indiquer la polarité de la liaison bore-hydrogène.

3-2-3 On veut tester si la réaction est sous contrôle de charge c'est-à-dire explicable par des interactions coulombiennes. On dispose des résultats consignés dans le tableau suivant qui décrit le pourcentage d'addition de Bore sur les carbone α et β selon la nature du groupe X porté par le styrène.

Pour chaque substituant X, étudier clairement les effets électroniques et leur influence sur la charge partielle des atomes α et β . On rappelle que pour l'atome de chlore, contrairement à l'usage habituel, l'effet inductif l'emporte sur l'effet mésomère.

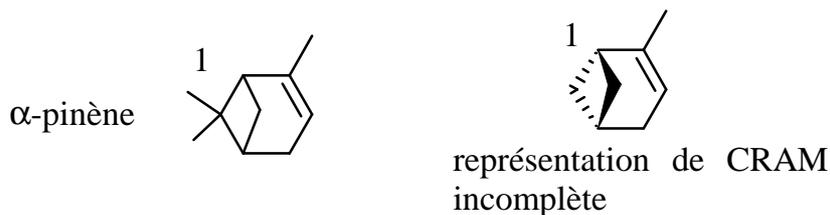
Conclure si la polarisation de la liaison B-H est cohérente avec les pourcentages obtenus.



Nature de X	CH ₃ O	H	Cl	CF ₃
% d'addition de Bore en β	93	81	73	66

3-2-4 Proposer un mécanisme simple rendant compte des observations mentionnées dans les questions 3-2-2 et 3-2-3.

3-2-5 On effectue une réaction d'hydroboration suivie d'oxydation sur l' α -pinène (2,6,6-triméthylbicyclo [3,1,1]hept-2-ène), extrait naturel de l'essence de térébenthine. La structure plane du pinène est :



(le carbone numéroté 1 dans la nomenclature officielle est indiqué sur le dessin)

Combien cette molécule possède-t-elle de centres asymétriques ? Les indiquer sur la structure.

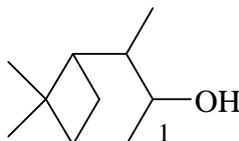
3-2-6 Combien y a-t-il de stéréoisomères de configuration possibles ?

3-2-7 Représenter en représentation de Cram le stéréoisomère de configuration (1R).

Note : On pourra compléter la représentation incomplète fournie ci-dessus.

3-2-8 Donner la stéréochimie du produit majoritaire de la réaction d'hydroboration de cet isomère 1R par BH_3 en solution dans le THF. Justifiez l'addition préférentielle de BH_3 sur la double liaison.

3-2-9 Le composé boré précédent est oxydé par l'eau oxygénée H_2O_2 en milieu basique (soude en quantité catalytique) pour donner le (1R, 2R, 3R, 5S)-2,4,4-triméthylbicyclo[3,1,1]heptan-1-ol. Représenter le composé d'arrivée en représentation de Cram.



(le carbone numéroté 1 dans la nomenclature officielle est indiqué sur le dessin)

3-2-10 En déduire le déroulement stéréochimique de la réaction d'oxydation de l'organoboré.

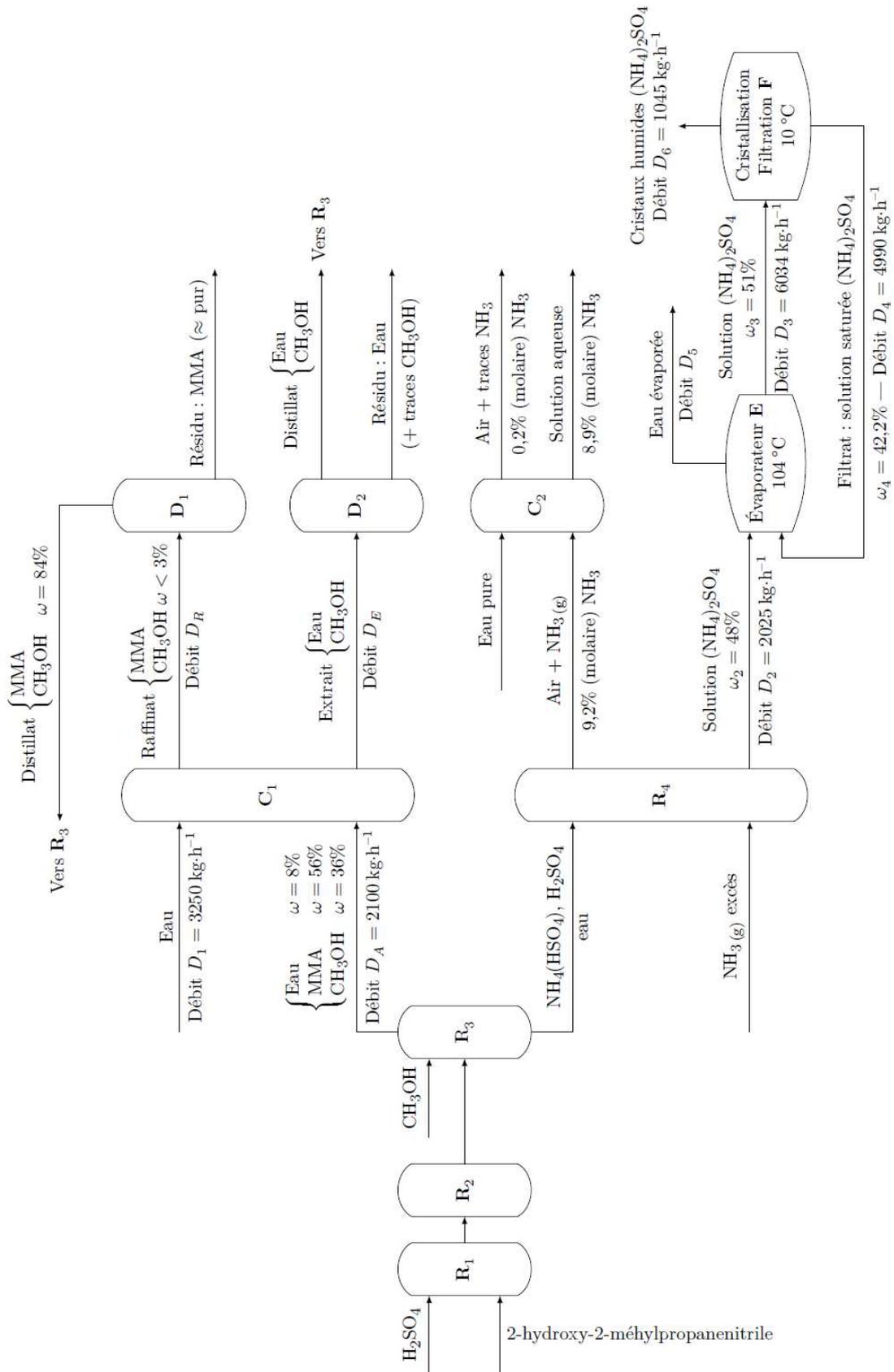


Figure C Schéma de l'unité de production en continu du méthacrylate de méthyle

Annexe Réacteurs ouverts sujet A