

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2008

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Classes de Terminales STL

PREMIÈRE PARTIE

Durée : 6 heures

Si au cours de l'épreuve un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

Le sujet comporte trois parties : **chimie inorganique** (partie A), **chimie organique** (partie B) et **génie chimique** (partie C). Les candidats doivent rédiger chacune des trois parties (A, B et C), indépendantes les unes des autres, sur trois documents-réponses (un jaune pour la partie A, un bleu pour la partie B et un rose pour la partie C), lesquels seront ensuite insérés dans le cahier-réponses.

Il est souhaitable qu'un futur lauréat du concours général montre sa maîtrise dans les différents domaines de la chimie et du génie chimique. Il doit donc aborder toutes les parties et le plus grand nombre de questions possibles dans chacune d'elles.

THÈME GÉNÉRAL : L'ACIDE ACÉTIQUE ET LES DERIVES D'ACIDES

Le nom de l'acide acétique dérive du mot latin «acetum» qui désigne le vinaigre. L'acide acétique fut distillé pour la première fois à partir du vinaigre par l'alchimiste perse Jabir Ibn Hayyan, plus connu sous la forme latinisée de son nom Geber (721-815). On doit au chimiste allemand Hermann Kolbe en 1847 la première synthèse de l'acide acétique à partir d'espèces inorganiques, le dichlore et le disulfure de carbone.

Aujourd'hui, l'acide acétique est essentiellement produit de façon synthétique, par carbonylation du méthanol. La fermentation bactérienne ne concerne plus que 10 % de la production : elle demeure toutefois importante pour la fabrication de vinaigre, car dans la plupart des pays la loi stipule que le vinaigre à usage alimentaire doit être d'origine biologique. La demande mondiale d'acide acétique est d'environ 6,5 millions de tonnes par an.

Le groupe acétyle, dérivé de l'acide acétique, est fondamental pour la biochimie de pratiquement toutes les formes de vie. À la différence des acides gras, l'acide acétique n'apparaît pas dans la formation de triglycérides naturels. Il existe toutefois un triglycéride artificiel de l'acide acétique, la triacétine ou triacétate de glycérile, qui est couramment utilisé comme additif alimentaire, dans les cosmétiques et certains médicaments.

Dans ce sujet, nous allons étudier quelques propriétés de l'acide acétique, des acides carboxyliques et de leurs dérivés :

- **partie A Chimie inorganique : Etude et comparaison des propriétés acido-basiques de différentes espèces en solution aqueuse et en milieu acétique.**
- **partie B Chimie organique : Quelques acides et leurs dérivés en chimie organique.**
- **partie C Génie chimique : Fabrication industrielle de l'acide acétique.**

PARTIE A

CHIMIE INORGANIQUE

**ÉTUDE ET COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES
DE DIFFÉRENTES ESPÈCES EN SOLUTION AQUEUSE ET
EN MILIEU ACÉTIQUE**

Le sujet de chimie inorganique comporte **trois parties indépendantes** :

- Etude générale du comportement acido-basique du chlorure d'hydrogène et du bromure d'hydrogène
- Etude des propriétés acido-basiques de l'acide acétique en milieu aqueux
- Etude du comportement acido-basique du chlorure d'hydrogène et du bromure d'hydrogène en milieu acétique

Données à 25 °C (298 K) :

Tableau 1 : enthalpies molaires standard en phase gazeuse sous $p_o = 1,0$ bar

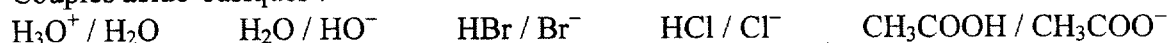
	HCl(g)	HBr(g)
ΔH_d° (kJ.mol ⁻¹)	431,8	366,0
ΔH_e° (kJ.mol ⁻¹)	- 365,3	- 343,1
ΔH_i° (kJ.mol ⁻¹)	1318	1318

Tableau 2 : enthalpies et entropies molaires standard en phase aqueuse pour les hydracides HX sous $p_o = 1,0$ bar

	HCl(aq)	HBr(aq)
ΔH_{ha}° (kJ.mol ⁻¹)	- 17,6	- 20,9
ΔH_{hi}° (kJ.mol ⁻¹)	- 1459,4	- 1425,5
ΔS_{di}° (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	56,1	38,1

$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Couples acido-basiques :



$$\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$$

$$\text{pK}_e = 14,0$$

Conductivité ionique molaire :

$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$$

1. Étude du comportement acido-basique du chlorure d'hydrogène et du bromure d'hydrogène en phase gazeuse et en solution aqueuse

1.1. Généralités

1.1.1. Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted. Citer un exemple d'acide.

1.1.2. Donner la définition d'une base au sens de Brønsted. Citer un exemple de base.

1.1.3. Définir un couple acido-basique à l'aide d'un exemple.

1.1.4. La constante d'acidité du couple AH/A^- est notée K_a . Écrire l'équation de la réaction permettant de définir la constante d'acidité.

1.1.5. Exprimer la constante d'acidité en fonction des concentrations des espèces présentes dans la réaction définie au 1.1.4.

1.1.6. Donner la définition d'une réaction acido-basique.

1.1.7. Donner l'exemple d'une réaction acido-basique ne faisant pas intervenir les couples de l'eau en précisant le rôle joué par chacune des espèces.

1.1.8. Donner un exemple de réaction acido-basique faisant intervenir l'eau en tant qu'acide.

1.1.9. Donner un exemple de réaction acido-basique faisant intervenir l'eau en tant que base.

1.1.10. L'eau est qualifiée de solvant amphiprotique. Justifier cette appellation.

1.2. Étude de l'acidité du bromure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène en phase gazeuse

On utilisera le symbole de la flèche (\rightarrow) au lieu du signe égal ($=$) afin d'éviter toute confusion quant au sens de la transformation.

On étudie, en phase gazeuse, la réaction de fixation d'un proton, noté $H^+(g)$, par une base, notée $X^-(g)$:



On note ΔH_p° la chaleur échangée avec le milieu extérieur à pression constante. Cette grandeur est négative, ce qui signifie que cette réaction libère de l'énergie vers le milieu extérieur.

$\Delta H_p^\circ(X^-)$ est appelée enthalpie standard de protonation de X^- .

On définit également l'affinité protonique de X^- , notée $A_p(X^-)$ telle que : $\Delta H_p^\circ(X^-) = -A_p(X^-)$.

1.2.1. La réaction (1) est-elle endothermique, exothermique ou athermique ? Justifier la réponse.

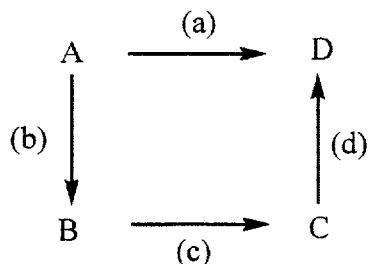
1.2.2. On souhaite calculer l'affinité protonique des ions bromure et chlorure ($X^- = Br^-$ ou Cl^-).

On considère les réactions de protonation suivantes :



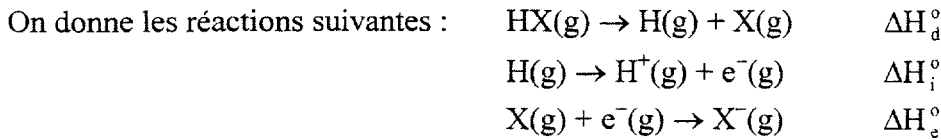
Le calcul de $\Delta H_p^\circ(X^-)$ nécessite la construction d'un cycle thermodynamique par la méthode présentée ci-dessous.

La réaction (a) $A \rightarrow D$ peut se décomposer sous la forme d'un cycle faisant intervenir les réactions (b), (c) et (d).



La réaction (a) est une combinaison des réactions (b), (c) et (d) et s'écrit (en tenant compte du sens des flèches) de la manière suivante : $(a) = (b) + (c) + (d)$.

D'après le premier principe de la thermodynamique, on peut établir une relation entre les enthalpies standard de réaction : $\Delta H^\circ(a) = \Delta H^\circ(b) + \Delta H^\circ(c) + \Delta H^\circ(d)$.



Représenter un cycle permettant de décomposer la réaction (1) en faisant intervenir les espèces HX(g), H(g), X(g), H⁺(g) et X⁻(g) et les réactions citées ci-dessus.

1.2.3. Montrer que $\Delta H_{\text{p}}^{\circ} = -\Delta H_{\text{d}}^{\circ} - \Delta H_{\text{i}}^{\circ} - \Delta H_{\text{e}}^{\circ}$.

1.2.4. Calculer $\Delta H_{\text{p}}^{\circ}(\text{Cl}^{-})$ pour les ions chlorure et $\Delta H_{\text{p}}^{\circ}(\text{Br}^{-})$ pour les ions bromure, à l'aide des données du tableau 1.

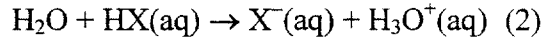
1.2.5. En déduire les affinités protoniques : $A_{\text{p}}(\text{Cl}^{-})$ et $A_{\text{p}}(\text{Br}^{-})$.

1.2.6. Déduire des valeurs numériques précédentes qui, du bromure d'hydrogène ou du chlorure d'hydrogène, est l'acide le plus fort en phase gazeuse. Justifier la réponse.

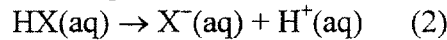
1.3. Etude de l'acidité du bromure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène en solution aqueuse

On cherche désormais à comparer la force des acides précédents en solution aqueuse.

L'eau réagit avec l'hydracide, noté HX(aq) (avec X = Br ou Cl), selon la réaction suivante :



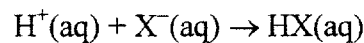
On écrira l'équation (2) sous la forme simplifiée :



On veut calculer la constante d'acidité de ces acides afin de retrouver la conclusion du 1.2.6. La constante d'acidité est reliée aux grandeurs thermodynamiques par la relation :

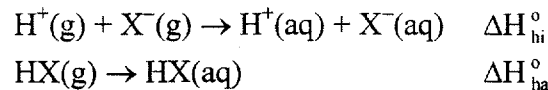
$$K_{\text{a}} = e^{\frac{\Delta H_{\text{di}}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{\text{di}}^{\circ}}{RT}} \text{ avec } \Delta H_{\text{di}}^{\circ} \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta S_{\text{di}}^{\circ} \text{ en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, T \text{ en } \text{K}.$$

$\Delta S_{\text{di}}^{\circ}$ et $\Delta H_{\text{di}}^{\circ}$ sont respectivement l'entropie standard et l'enthalpie standard de la réaction :



$\Delta S_{\text{di}}^{\circ}$ est donnée dans le tableau 2 (page 1).

$\Delta H_{\text{di}}^{\circ}$ est calculée, comme précédemment, par un cycle faisant intervenir les réactions suivantes :



1.3.1. Montrer, à l'aide d'un cycle, que : $\Delta H_{\text{di}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ha}}^{\circ} - \Delta H_{\text{hi}}^{\circ} + \Delta H_{\text{p}}^{\circ}$.

1.3.2. Calculer $\Delta H_{\text{di}}^{\circ}(\text{HBr})$ et $\Delta H_{\text{di}}^{\circ}(\text{HCl})$ à l'aide des données du tableau 2.

1.3.3. Calculer $K_{\text{a}}(\text{HBr}/\text{Br}^{-})$ et $K_{\text{a}}(\text{HCl}/\text{Cl}^{-})$ à la température de 25 °C.

1.3.4. Calculer $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HBr}/\text{Br}^{-})$ et $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCl}/\text{Cl}^{-})$.

1.3.5. Le résultat est-il en accord avec celui de la question du 1.2.6. ?

1.3.6. Les valeurs numériques obtenues sont négatives. Que peut-on dire de la force de ces deux acides dans l'eau ?

1.3.7. On envisage le dosage d'un mélange contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium. Peut-on doser séparément les deux acidités ? Justifier la réponse.

2. Etude d'un autre solvant que l'eau : l'acide acétique

2.1. Détermination des propriétés acido-basiques de l'acide acétique en solution aqueuse par pH-métrie

Afin de comparer le comportement de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, on se propose de réaliser un titrage d'un mélange contenant ces deux acides, en utilisant le mode opératoire suivant :

- Verser, dans un bécher de 150 mL, $V = 25$ mL d'eau déminéralisée et une prise d'essai $E_A = 25,0$ mL d'une solution aqueuse (S) contenant :
 - de l'acide chlorhydrique de concentration molaire C_{Cl} comprise entre 0,04 et 0,06 mol.L⁻¹
 - de l'acide acétique de concentration molaire C_{AH} comprise entre 0,06 et 0,11 mol.L⁻¹
- Doser cette prise d'essai par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire $C_B = 0,100$ mol.L⁻¹. On note V_B , le volume de soude versé.

La courbe de dosage obtenue figure en annexe 1.

2.1.1. Ecrire les équations des réactions qui se produisent lors du dosage.

2.1.2. Quel acide dose-t-on en premier ? Justifier.

2.1.3. Déterminer les valeurs des volumes aux équivalences. On note V_{E1} le volume obtenu à la première équivalence et V_{E2} le volume obtenu à la deuxième équivalence.

2.1.4. Exprimer les concentrations molaires C_{Cl} et C_{AH} en fonction des volumes E_A , V_{E1} , V_{E2} et de la concentration molaire C_B .

2.1.5. Calculer numériquement C_{Cl} et C_{AH} .

2.1.6. Quelle est la composition qualitative du mélange pour $V_B = V_{E1}$?

2.1.7. Donner l'expression littérale du pH pour $V_B = V_{E1}$.

2.1.8. Faire l'application numérique.

2.1.9. Comparer cette valeur à celle lue sur la courbe de dosage de l'annexe 1.

2.1.10. Quelle est la composition qualitative du mélange pour $V_B = V_{E2}$?

2.1.11. Donner l'expression littérale du pH pour $V_B = V_{E2}$.

2.1.12. Faire l'application numérique.

2.1.13. Comparer cette valeur à celle lue sur la courbe de dosage de l'annexe 1.

2.1.14. En quel point de la courbe peut-on lire la valeur numérique du pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- ?

2.1.15. Donner la valeur numérique du pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- lue sur la courbe.

2.2. Détermination du pK_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- par la méthode de Sillen

On se propose d'utiliser une autre méthode graphique pour déterminer le pK_a d'un couple acide faible/base faible AH/A^- , qui fait appel à la superposition de deux courbes sur un même diagramme :
 $\log [AH]$ en fonction du pH $\log [A^-]$ en fonction du pH

Pour conduire cette étude, on réalise le dosage conductimétrique d'une prise d'essai $E_{A2} = 10,0$ mL d'une solution aqueuse d'acide acétique à la concentration molaire $C_{A2} = 0,100$ mol.L⁻¹ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la concentration molaire $C_{B2} = 0,100$ mol. L⁻¹. On ajoute un volume $V = 90,0$ mL d'eau déminéralisée afin de pouvoir négliger la dilution lors du dosage et par conséquent lors des calculs.

2.2.1. Quel matériel doit-on utiliser pour réaliser une mesure conductimétrique ?

2.2.2. Donner l'expression littérale de $[CH_3COO^-]$ avant l'équivalence en fonction de la conductivité σ , de $\lambda^\circ(Na^+)$ et de $\lambda^\circ(CH_3COO^-)$.

2.2.3. Compléter le tableau de l'annexe 2 (**A RENDRE AVEC LA COPIE**).

2.2.4. Compléter le diagramme de l'annexe 3, en traçant la courbe représentant $\log [CH_3COO^-]$ en fonction du pH (**A RENDRE AVEC LA COPIE**).

2.2.5. Déterminer graphiquement sur l'annexe 3 la valeur du pK_a en justifiant le raisonnement.

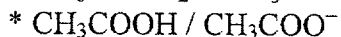
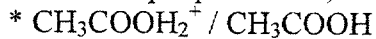
2.2.6. En comparant cette valeur numérique aux pK_a obtenus pour l'acide chlorhydrique et pour l'acide bromhydrique, classer les trois acides étudiés selon la force de leur acidité.

3. Comportement des acides HCl et HBr en milieu acétique

L'acide acétique est un solvant amphiprotique, comme l'eau, mais moins dissociant qu'elle. Il peut également dissoudre les espèces ioniques en les solvatant.

3.1. Généralités

De même que pour l'eau, on peut définir deux couples acido-basiques :



On définit également un équilibre d'autoprotolyse dont la constante d'équilibre, notée K peut être obtenue par la relation : $K = [CH_3COOH_2^+] \times [CH_3COO^-] = 1,0 \times 10^{-15}$ à 298 K.

3.1.1. Ecrire l'équation d'autoprotolyse pour le solvant acide acétique, dont K est la constante d'équilibre.

3.1.2. Indiquer la valeur du « pH » à la neutralité. Le raisonnement pourra se faire par analogie avec les propriétés de l'eau solvant.

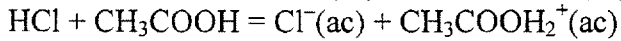
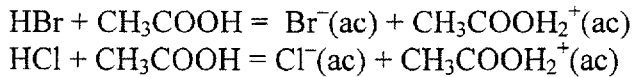
3.2. Dosage des solutions d'acide bromhydrique et d'acide chlorhydrique en milieu acétique par la pyridine

Les deux acides HBr et HCl ne peuvent pas être dosés séparément en solution aqueuse : on dit que l'eau nivelle la force des acides.

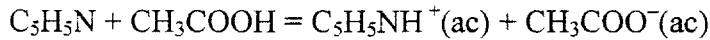
Le caractère peu dissociant de l'acide acétique va permettre de les séparer, de les classer selon leur force et de retrouver les conclusions obtenues dans la première partie.

On considère une solution (S_{HCl}) contenant de l'acide chlorhydrique et une solution (S_{HBr}) contenant de l'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique pur. Ces solutions de concentrations voisines sont titrées par une solution de pyridine (C_5H_5N) dissoute dans l'acide acétique.

Les équilibres suivants s'établissent dans les solutions (S_{HCl}) et (S_{HBr}) ; le symbole (ac) indique que l'espèce est solvatée par des molécules d'acide acétique, solvant du milieu réactionnel :



La solution de pyridine dans l'acide acétique est le siège de l'équilibre suivant :



On dose ensuite par la solution de pyridine en milieu acétique la solution (S_{HCl}) puis la solution (S_{HBr}). Les courbes obtenues sont superposées et figurent en annexe 4.

3.2.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide bromhydrique par la pyridine en tenant compte des équilibres donnés précédemment.

3.2.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide chlorhydrique par la pyridine en tenant compte des équilibres donnés précédemment.

3.2.3. Comparer les valeurs des « pH » pour les deux courbes lorsque $V_{\text{pyridine}} = 0 \text{ mL}$.

3.2.4. Comparer les valeurs des « pH » obtenus aux deux équivalences.

3.2.5. Ces courbes présentent-elles des points d'inflexion à la demi-équivalence ?

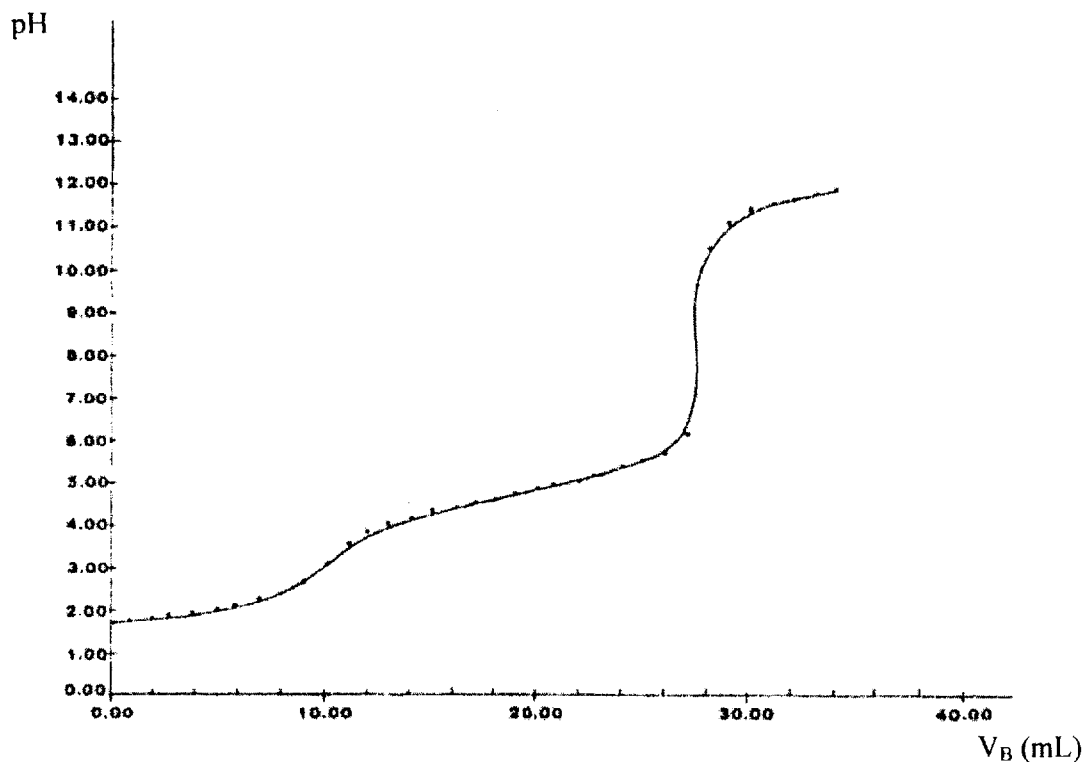
3.2.6. Comparer le saut de pH pour ces deux courbes.

3.2.7. Compte tenu des résultats précédents, conclure sur la force relative de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique en milieu acétique. Justifier.

3.2.8. Comparer cette conclusion à celle obtenue à la question **1.2.6**.

ANNEXE 1 : dosage d'une solution aqueuse contenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique
par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

(A RENDRE AVEC LA COPIE)



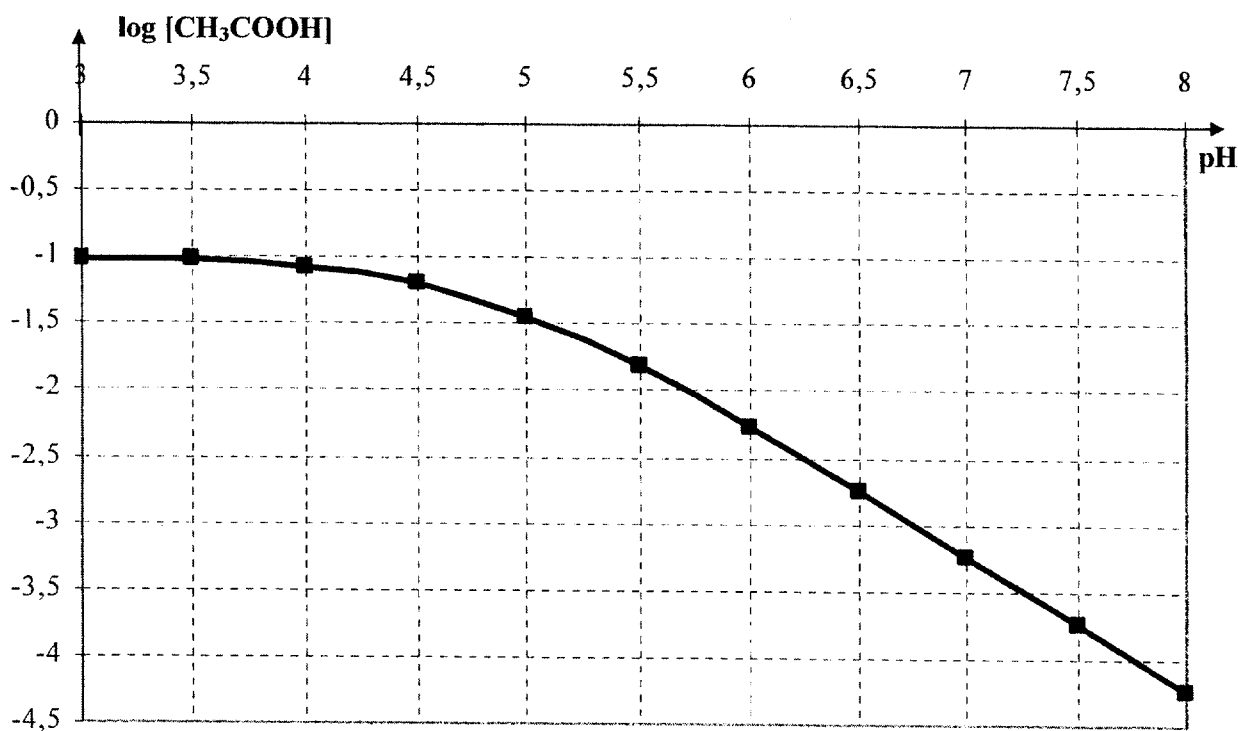
ANNEXE 2 : tableau donnant l'évolution de la conductivité et du pH lors du dosage pH-métrique
d'une solution aqueuse d'acide acétique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

(A RENDRE AVEC LA COPIE)

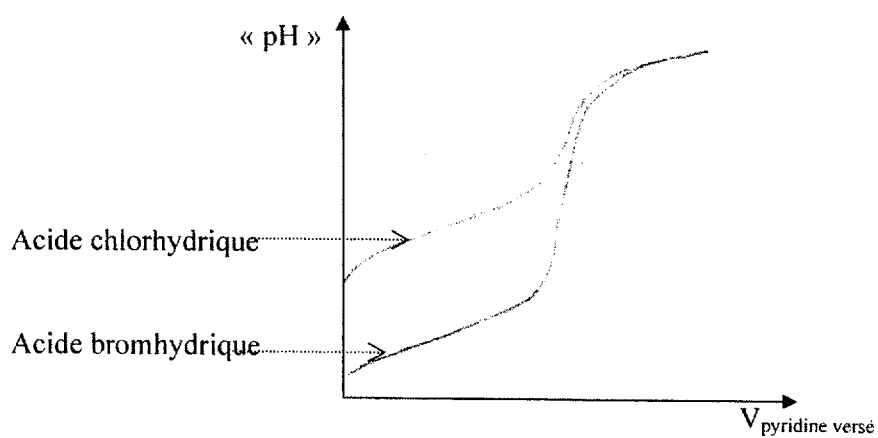
σ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	16	48	137	327	582	773	862	905	909
pH	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ en mol.L ⁻¹ dans le mélange	$1,8 \times 10^{-4}$								
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ en mol. L ⁻¹ non dilué	$1,8 \times 10^{-3}$								
$\log[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ non dilué									

ANNEXE 3 : Courbe log [CH₃COOH] en fonction du pH

(A RENDRE AVEC LA COPIE)



ANNEXE 4 : Courbes pH-métrique du dosage des solutions (S_{HCl}) et (S_{HBr})
par la solution de pyridine en milieu acétique



PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE

QUELQUES ACIDES ET LEURS DERIVES EN CHIMIE ORGANIQUE

1. De l'acide acétique à l'aspirine

1.1. L'acide acétique : structure et effets électroniques.

- 1.1.1. La formule brute de l'acide acétique est $C_2H_4O_2$. Indiquer sa formule développée. Indiquer son nom en nomenclature officielle.
- 1.1.2. Donner le schéma de Lewis de la molécule d'acide acétique. Préciser les différents types d'atomes de carbone et les différents types de liaison.
- 1.1.3. L'acide acétique ($pK_a \approx 5$) est beaucoup plus acide que l'éthanol ($pK_a \approx 16$) : proposer une explication fondée sur la stabilité relative des espèces basiques conjuguées.

1.2. L'acide acétique : réactivité.

- 1.2.1. Propriétés acides : écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique avec l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse.
- 1.2.2. Propriétés électrophiles : écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique avec le glycérol (propane-1,2,3-triol). Comment se nomme ce type de réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?
- 1.2.3. Formation d'un dérivé d'acide : écrire l'équation de la réaction de l'acide acétique avec le chlorure de thionyle ($SOCl_2$). Comment se nomment les produits inorganiques formés ? Quelles propriétés (parmi acide, base, oxydant, réducteur) peuvent leur être attribuées ?

1.3. L'acide acétique : solvant.

- 1.3.1. L'acide acétique est-il un solvant : polaire, apolaire, protique, aprotique ?
- 1.3.2. Un exemple :

« Dans un erlenmeyer rodé de 250 mL parfaitement sec, peser environ 5 gouttes d'huile. Ajouter 25 mL de dichlorométhane et 10 mL de réactif de Wijs ; boucher et agiter pour homogénéiser. Laisser reposer 30 minutes à l'obscurité (dans un placard). Le réactif de Wijs est une solution, dans l'acide acétique pur, de diiode et de trichlorure d'iode.... »

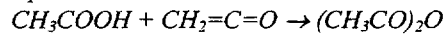
- 1.3.2.1. Préciser l'objectif de cette expérience.
- 1.3.2.2. Ecrire l'équation de la réaction du diiode avec le trichlorure d'iode, sachant qu'il se forme du monochlorure d'iode.
- 1.3.2.3. Indiquer comment est polarisée la liaison I-Cl dans le monochlorure d'iode.
- 1.3.2.4. Pourquoi faut-il préparer ce réactif dans l'acide acétique et non dans l'eau ?

1.4. L'anhydride acétique.

La fabrication industrielle de l'anhydride acétique est réalisée en deux étapes.

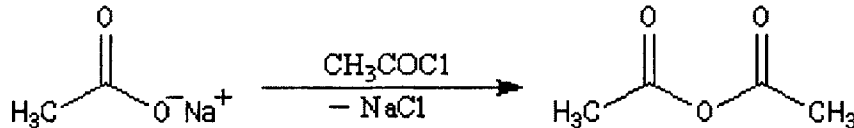
Étape 1 : craquage de l'acide acétique conduisant à la formation de cétène et d'eau.

Étape 2 : réaction du cétène avec l'acide acétique :



La réaction a lieu sous pression réduite et à 0 °C. L'acide acétique est présent en large excès et le cétène est entièrement transformé. Des réactions secondaires peuvent se produire et conduire à la formation de produits tels que l'éthylène, le méthane ou le monoxyde de carbone.

L'anhydride acétique peut également être préparé par acylation des ions acétate par le chlorure d'acétyle :



1.4.1. Formation

1.4.1.1. Ecrire les formules de Lewis du cétène et de l'anhydride acétique.

1.4.1.2. Donner les formules de l'éthylène (ou éthène), du méthane et du monoxyde de carbone.

1.4.1.3. Expliquer la réaction d'acylation des ions acétate par le chlorure d'acétyle en indiquant le rôle exercé par les ions acétate vis à vis du chlorure d'acétyle.

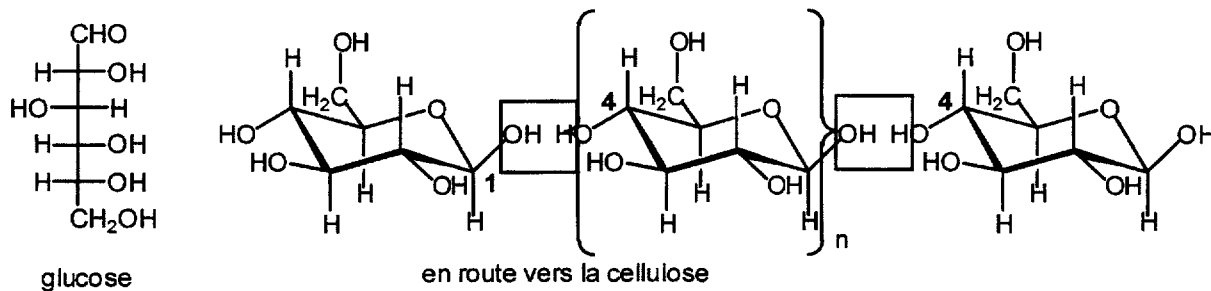
1.4.2. Réactivité

1.4.2.1. Vis-à-vis d'un alcool :

- Ecrire l'équation de la réaction de l'anhydride acétique avec l'éthanol.
- Préciser les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de cette réaction.
- De l'éthanol et de l'anhydride acétique, quel est le réactif nucléophile ? le réactif électrophile ?

1.4.2.2. Vis-à-vis de la cellulose du bois :

Le bois est formé pour près de la moitié de sa masse sèche de cellulose, polymère linéaire naturel du glucose, dont la cohésion des fibres est assurée par un liant de lignine (polymère phénolique).



Le glucose existe dans le monde vivant sous forme cyclique. La condensation de n unités de monomères avec élimination d'eau conduit à la cellulose.

La cellulose est rendue hydrophobe par réaction avec l'anhydride acétique :

- que signifie hydrophobe ?
- sur quels sites de la molécule de cellulose se produit la réaction ?

1.4.2.3. Vis-à-vis d'un phénol :

Le paracétamol et l'aspirine sont fabriqués par réaction de l'anhydride acétique avec un phénol : le 4-aminophénol pour le paracétamol, l'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) pour l'aspirine.

- Ecrire l'équation de la réaction de synthèse du paracétamol.
- Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine.
- Quelle différence peut-on relever entre les deux réactions ?
- Pourquoi la fonction amine réagit-elle mieux que la fonction phénol avec l'anhydride acétique ?

2. Les acides gras

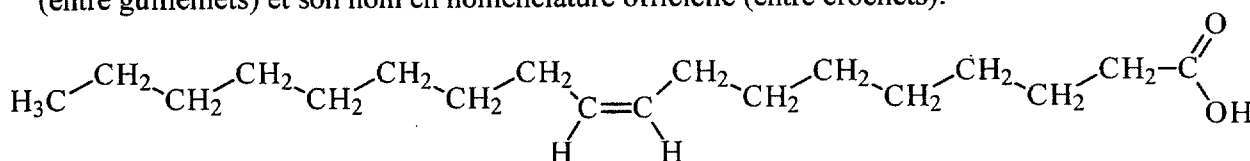
2.1 Généralités

Les acides gras sont des acides carboxyliques obtenus par hydrolyse des corps gras ou triglycérides. Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée des acides gras est supérieur à deux. Le premier terme de la série est donc l'acide propanoïque.

2.1.1. Représenter la formule semi-développée de l'acide propanoïque.

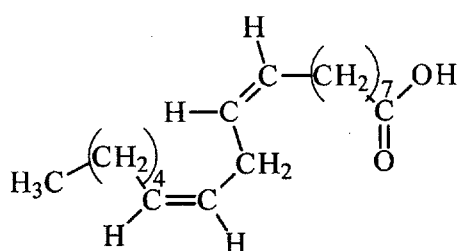
2.1.2. Les acides gras qui forment les triglycérides ont, en général, des chaînes carbonées linéaires comportant de 8 à 22 atomes de carbone, la plupart d'entre eux en possédant 18. Ces acides gras peuvent être saturés, mono-insaturés ou poly-insaturés.

Les formules semi-développées de trois acides gras insaturés dont la chaîne carbonée comporte 18 atomes de carbone sont données ci-dessous ; chaque acide est nommé par son nom usuel, son code (entre guillemets) et son nom en nomenclature officielle (entre crochets).



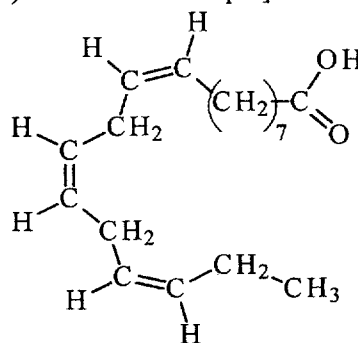
Acide oléique – "18 : 1 ω 9"

[acide (Z)-octadéc-9-énoïque]



Acide linoléique – "18 : 2 ω 6"

[acide (9Z, 12Z)-octadéca-9,12-diénoïque]



Acide linoléique – "18 : 3 ω 3"

[acide (9Z, 12Z, 15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque]

Les acides gras comportent trois séries homologues principales : les oméga 3, les oméga 6 et les oméga 9.

Leur formule est définie par le code : "a : b ω x".

2.1.2.1 Que représente la lettre "a" du code ?

2.1.2.2 Que représente la lettre "b" du code ?

2.1.2.3 Que représente la partie "ω x" du code ?

2.2 Les acides gras de l'huile de colza

L'huile de colza contient 98 % de triglycérides et 2 % de stérols.

Sa composition en acide gras est la suivante :

Acides gras saturés : 7 % en masse dont 6 % d'acide palmitique "16 : 0"

Acides gras insaturés : 89 % en masse répartis comme suit :

58 % d'acide oléique

22 % d'acide linoléique

3 % d'acide linoléique

et d'autres acides dont l'acide érucique.

La transestérification est la réaction d'un ester sur un alcool pour donner un autre ester.

Dans l'industrie, on transestérifie l'huile de colza par le méthanol et l'on obtient en majorité du linoléate de méthyle qui constitue un carburant "vert": le Diester®.

2.2.1. À l'aide des formules citées plus haut, représenter le triglycéride correspondant à l'acide gras majoritairement présent dans l'huile de colza.

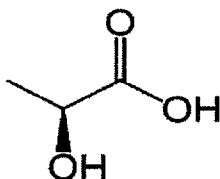
2.2.2. Écrire l'équation de transestérification de ce triglycéride.

2.2.3. Préciser le type de catalyseur utilisé dans cette réaction, par analogie avec l'estérification.

3. Quelques acides naturels importants

3.1. L'acide lactique

Dans la littérature l'acide lactique est représenté ainsi :



3.1.1 Donner la formule semi-développée plane de cet acide.

3.1.2 Indiquer son nom en nomenclature officielle.

3.1.3 L'acide lactique de configuration *S* est représenté ci-dessus dans l'espace.

3.1.3.1 Cette molécule est-elle chirale ? Pourquoi ?

3.1.3.2 Peut-elle avoir une action sur la lumière polarisée ?

3.1.3.3 Dessiner la représentation de CRAM des différents stéréoisomères de l'acide lactique.

Préciser dans chaque cas la configuration de la molécule représentée.

3.2. L'acide tartrique

Le nom officiel de l'acide tartrique est l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque.

3.2.1. Préciser la formule semi-développée plane de ce diacide.

3.2.2. Quel nombre maximum de stéréoisomères peut-il avoir ? Pourquoi ?

3.2.3. Dessiner la représentation de CRAM de l'acide tartrique 2(R), 3(S). Ce stéréoisomère est-il chiral ? Pourquoi ?

4. Un polymère dérivé d'acide : le polyméthacrylate de méthyle

C'est le plus important des polymères dérivés de l'acide acrylique (de formule semi-développée $CH_2=CHCOOH$), produit à l'échelle industrielle depuis le début de la deuxième guerre mondiale. Il s'agit d'un matériau rigide, transparent, doté d'une capacité exceptionnelle de transmission de la lumière, supérieure à celle des verres inorganiques.

4.1. Donner le sigle utilisé pour désigner le polyméthacrylate de méthyle.

4.2. Quelle propriété de ce polymère est à la base de sa principale application dans le bâtiment ? Quelle est cette application ?

4.3. Ce polymère est-il obtenu par polyaddition ou polycondensation ?

4.4. Écrire l'équation de la réaction du méthanol avec l'acide acrylique.

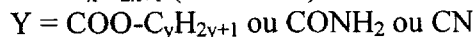
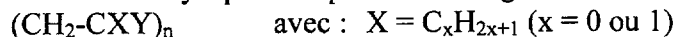
4.5. De quel type de réaction s'agit-il ?

4.6. Quel est le nom du produit obtenu ? Quelle fonction ce produit porte-t-il ?

4.7. Cette réaction possède-t-elle un rendement satisfaisant pour une utilisation industrielle ? Expliquer.

4.8. Comment peut-on procéder au laboratoire pour augmenter ce rendement ? Indiquer deux méthodes.

4.9. Les résines acryliques ont pour formule générale :



On veut déterminer la formule semi développée d'une résine acrylique ne possédant pas de caractère acide et qui renferme 32 % d'oxygène et 0 % d'azote (en masse).

4.9.1. Quelles possibilités peut-on éliminer pour le groupement Y ?

4.9.2. Indiquer la formule brute de cette résine en fonction de x et y.

4.9.3. Exprimer sa masse molaire en fonction de x, y et n.

4.9.4. Calculer la somme x+y.

4.9.5. Quelles sont les valeurs possibles pour x et y ?

4.9.6. Indiquer la ou les formule(s) semi-développée(s) possible(s) pour cette résine.

Données : Masses molaire atomiques (en $g \cdot mol^{-1}$)

C : 12,0 H : 1,0 O : 16,0 N : 14,0

PARTIE C
GENIE CHIMIQUE
Fabrication industrielle de l'acide acétique

1. Présentation générale du procédé

L'acide acétique est obtenu par carbonylation du méthanol selon la réaction dont l'équation est :



Cette réaction a été mise en œuvre en Europe par la société B.A.S.F. qui utilisait des catalyseurs à base de cobalt et de diiode à des pressions élevées comprises entre 500 et 700 bar.

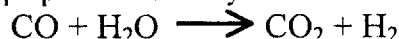
Une deuxième génération de catalyseurs, à base de rhodium et de diiode, a été mise au point aux Etats-Unis et industrialisée en 1970 à Texas-City dans une unité de 155 000 t.an⁻¹.

Toutes les nouvelles unités d'acide acétique utilisent ce dernier procédé qui supprime progressivement les anciennes techniques.

La réaction est réalisée à une température de 180 °C et sous une pression de 3 MPa.

Le taux de conversion de la réaction par passe est de 90 % par rapport au méthanol.

Le monoxyde de carbone réagit à 90 % avec le méthanol pour donner de l'acide acétique et à 10 % selon une réaction secondaire dite du "gaz à l'eau" qui produit du dioxyde de carbone et du dihydrogène :



Le système catalytique est constitué de trois éléments principaux :

- une phase active : le rhodium introduit dans le réacteur sous forme d'halogénure (iodure en général) ;
- un promoteur : l'iodométhane ;
- un solvant : le mélange acide acétique-eau.

2. Bilan matière

Le tableau de l'annexe II fournit les débits massiques sur les lignes d'écoulement. Les numéros de ligne de ce tableau sont ceux représentés sur le schéma de procédé de l'annexe I.

En utilisant les valeurs des débits qui figurent sur cette annexe :

- 2.1 Calculer le débit total de méthanol alimentant le réacteur.
- 2.2 Calculer le débit de méthanol qui ne réagit pas (ligne 3) et qui est recyclé dans le réacteur (ligne 5).
- 2.3 Montrer que le débit de méthanol « frais » entrant dans le réacteur (ligne 1) est de 8,00 t.h⁻¹.
- 2.4 Calculer le débit de monoxyde de carbone entrant dans le réacteur (ligne 2).
- 2.5 Montrer que le débit de monoxyde de carbone qui réagit dans la réaction secondaire est de 0,78 t.h⁻¹.
- 2.6 Calculer le débit de dioxyde de carbone formé par la réaction secondaire (lignes 3 et 4).
- 2.7 Calculer le débit de dihydrogène formé par la réaction secondaire (lignes 3 et 4).
- 2.8 Calculer le débit d'eau qui réagit au cours de la réaction secondaire (ligne 3).
- 2.9 Montrer que le débit d'eau à la sortie du réacteur (ligne 6) est de 2,96 t.h⁻¹.
- 2.10 Compléter les autres cases du tableau de l'annexe II précisant les caractéristiques des lignes d'écoulement.

Données :

- Le premier condenseur (condenseur partiel) permet de liquéfier totalement les vapeurs d'eau (qui n'a pas réagi dans la réaction secondaire) et d'acide acétique (formé par la réaction principale) et de les renvoyer dans le réacteur à l'état liquide.
- Le deuxième condenseur permet de liquéfier totalement le méthanol qui n'a pas réagi et qui se retrouve entièrement dans la phase gazeuse à la sortie du premier condenseur. Le méthanol qui sort du deuxième condenseur est recyclé à l'état liquide dans le réacteur.
- Le débit de catalyseur est supposé négligeable devant les autres débits
- La réaction secondaire peut être considérée comme totale : le monoxyde de carbone qui n'a pas réagi dans la réaction principale réagit totalement avec une partie de l'eau qui est introduite avec le méthanol dans le réacteur.
- Le taux de conversion de la réaction est le rapport de la quantité de réactif ayant réagi sur la quantité totale de réactif alimentant le réacteur.

3. Bilan thermique

La chaleur de la réaction principale est évacuée en partie par le chauffage des réactifs qui entrent dans le réacteur à la température ambiante et en partie par condensation des vapeurs du milieu réactionnel.

En utilisant les valeurs des débits massiques fournies dans l'annexe II et les données thermodynamiques de l'annexe III, calculer :

- 3.1 la puissance thermique dégagée par la réaction ;
- 3.2 la puissance thermique absorbée par la condensation des vapeurs du mélange réactionnel (réactifs et produits) ;
- 3.3 la fraction de la chaleur de réaction évacuée par cette condensation.

4. Étude d'une pompe centrifuge

La colonne de lavage des produits gazeux de la réaction est alimentée en méthanol par une pompe centrifuge.

La courbe caractéristique de la pompe et la courbe de réseau sont données en annexe IV.

- 4.1 Quelles sont les coordonnées du point de fonctionnement de l'ensemble pompe-circuit ?
- 4.2 Sachant que le débit dans l'installation doit être, en marche normale, de $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, quelle doit être la nouvelle hauteur manométrique ? Quelle est la perte de charge à rajouter dans le circuit, pour atteindre ce nouvel état ? Sous quelle forme ? Comment pourrait-on arriver au même résultat en agissant sur le moteur de la pompe ?
- 4.3 Au point de fonctionnement initial, ce moteur tourne à vitesse constante à un régime de $2950 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$. Calculer la nouvelle vitesse de rotation pour que le débit de la pompe se stabilise à $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$?
- 4.4 La hauteur manométrique au refoulement de ce circuit est de 50 m. La colonne dans laquelle refoule cette pompe fonctionne à la pression atmosphérique. Le méthanol est alimenté au sommet de la colonne. Les pertes de charge sont de 5 m. Calculer la hauteur de la colonne.

- 4.5 La hauteur manométrique maximale d'aspiration disponible dans l'installation est de 10 m (pour un débit de $18 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). La hauteur manométrique maximale d'aspiration requise par le constructeur de la pompe est de 7 m pour ce même débit. La pompe fonctionne-t-elle normalement ?
- 4.6 Pour cause de dysfonctionnement de la boucle de régulation de niveau du bac d'aspiration de la pompe, le niveau de ce bac s'abaisse de 3 m. Quelle est la conséquence sur le fonctionnement de cette pompe ? Justifier numériquement la réponse.
- 4.7 Décrire le phénomène de cavitation. Quelles sont les principales causes de cavitation ? Comment y remédier ?

Données :

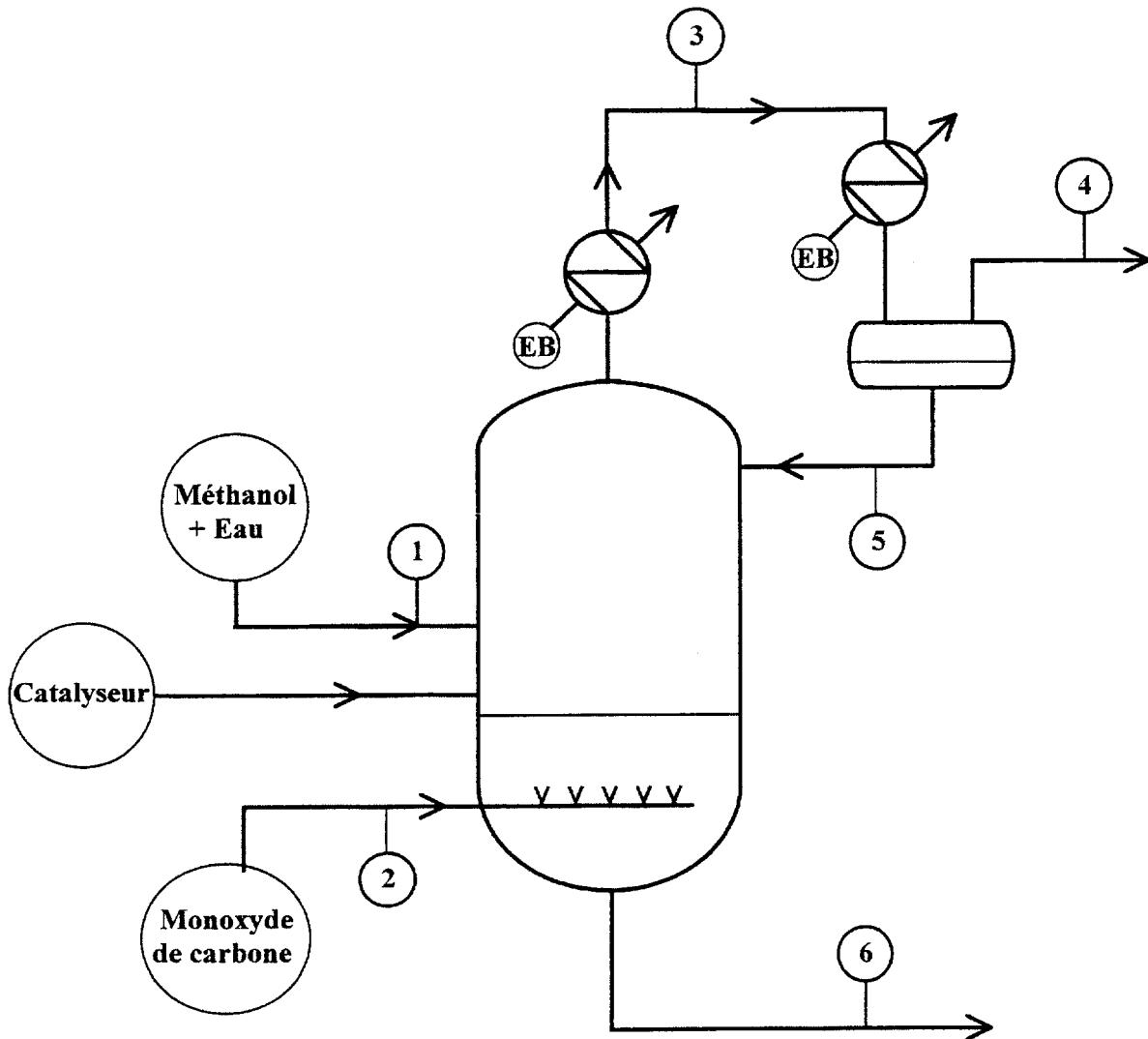
$$\text{Hauteur manométrique maximale d'aspiration disponible} = \frac{P_a}{\rho g} + h_a - j_a - \frac{P_a^0}{\rho g}$$

avec :

- P_a : pression dans le bac d'aspiration (Pa)
- h_a : hauteur géométrique à l'aspiration (m)
- j_a : pertes de charge dans la ligne d'aspiration (m)
- P_a^0 : pression de vapeur saturante dans les conditions de l'aspiration (Pa)
- Masse volumique du méthanol : $\rho = 792 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Intensité de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
- Pression atmosphérique : $P_a = 1,00 \times 10^5 \text{ Pa}$

Annexe I

Schéma du réacteur de carbonylation



Annexe III

Données thermodynamiques

Enthalpie de la réaction de carbonylation : $\Delta H_{453\text{ K}} = -137 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie massique de vaporisation du mélange réactionnel : $L_v = 1100 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1})

- C : 12,0
- H : 1,0
- O : 16,0

Annexe II

Caractéristiques des lignes d'écoulements

N° de ligne / Débits / t.h ⁻¹	1	2	3	4	5	6
CH ₃ OH						
H ₂ O	3,46					
CH ₃ COOH						15,0
CO						
CO ₂						
H ₂						
Total						

Annexe IV

Courbes caractéristiques de la pompe centrifuge et du réseau

