



### Rapport X/ENS/ESPCI :

Deux points généraux, pourtant déjà soulevés lors des années précédentes, nous semblent toujours ne recevoir que peu d'efforts et d'attention d'un certain nombre de candidats, et semblent même empirer. Premièrement, la justification des réponses est de plus en plus bâclée voire ignorée, notamment en thermochimie où de longues expressions, qui montrent pourtant que le calcul a été fait sur un brouillon, sont présentées sur la copie sans la moindre justification, ce qui a été fortement sanctionné, quand bien même le résultat était correct. Un autre exemple concerne l'interprétation des spectres RMN, ou encore celles de la stéréochimie des carbones asymétriques, qu'il est pourtant explicitement demandé de justifier, mais qui l'est très rarement. Pour ce genre de questions, les réponses non justifiées ne sont simplement pas prises en compte et n'apportent donc aucun point.

Deuxièmement, la présentation de certaines copies reste anormalement négligée et déplorable. Il ne suffit pas d'encadrer ses résultats pour qu'ils deviennent compréhensibles : fréquemment, il est tout simplement très compliqué pour le correcteur de pouvoir déchiffrer la copie, ce qui finit par nuire à sa compréhension et à l'évaluation du candidat, qui peut ainsi parfois perdre de nombreux points. De même, l'utilisation d'effaceur, de raturages successifs, puis de surcouche sur certaines expressions les rend clairement illisibles et donc considérées comme fausses. À de nombreuses occasions, certains numéros des réponses ne correspondent pas aux questions auxquelles elles se rapportent, ou sont omis. Il n'appartient pas au correcteur de deviner à quelle question le candidat se réfère, ce qu'une rapide relecture à la fin de l'épreuve pourrait pourtant permettre d'éviter.

## 1 – Synthèse de depsipeptides

Un soin particulier est attendu dans l'écriture des représentations moléculaires et des mécanismes réactionnels; les formules utilisées dans les réponses aux questions de cette partie portant un astérisque (\*) après le numéro devront obligatoirement être des représentations topologiques et faire apparaître les doublets non liants et les formes mésomères des intermédiaires réactionnels s'il y a lieu.

Les depsipeptides sont des peptides dans lequel une ou plusieurs des liaisons amide sont remplacées par des liaisons ester. Nous allons nous intéresser à la synthèse de l'espèce **S**, présentée sur la Figure 1, qui est un depsipeptide cyclique présentant une activité inhibitrice sur la croissance des tumeurs hypoxiques.

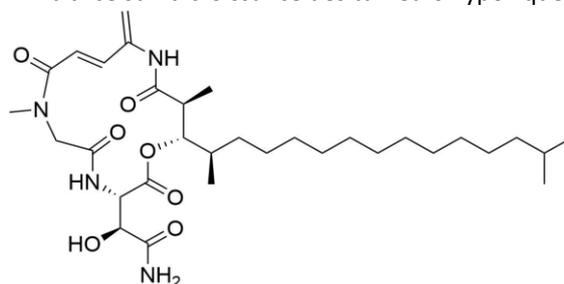


Figure 1 – Formule topologique de l'espèce **S**.

### A – Synthèse biochimique de l'acide isopalmitique

L'espèce chimique de départ pour la synthèse de l'espèce **S** est l'acide isopalmitique, ou acide 14-méthylpentadécanoïque, présenté sur la Figure 2.

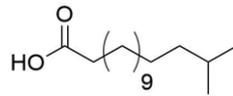


Figure 2 – Formule topologique de l'acide isopalmitique.

L'acide isopalmitique est un acide gras présent dans le lait de vache et les produits laitiers. Il est synthétisé par des bactéries présentes dans la panse des ruminants. Comme de nombreuses biosynthèses, celle-ci fait intervenir le dioxyde de carbone comme produit. L'espèce chimique de départ est la valine qui est transformée en isobutyryl-CoA suivant les étapes décrites sur le Schéma 1.

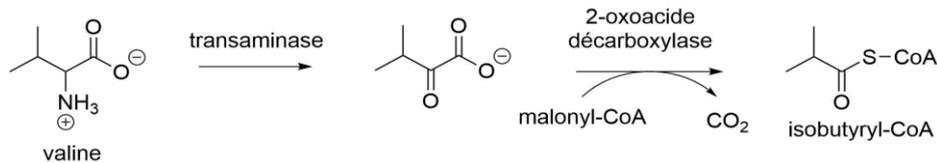


Schéma 1 – Synthèse de l'isobutyryl-CoA. CoA désigne la Coenzyme A.

1. Indiquer la famille de fonction à laquelle appartient la valine. Qualifier la valine de chirale ou achirale. Représenter une molécule chirale et une molécule achirale de la même famille.
2. Donner le nom en nomenclature officielle de l'anion issu de la transformation de la valine en présence de la transaminase.

Un schéma mécanistique de l'action de la 2-oxoacide décarboxylase est présenté sur le Schéma 2. R et R' désignent les chaînes latérales de la thiamine pyrophosphate n'intervenant pas dans le mécanisme et E<sub>2</sub> est une enzyme. La transformation se déroule dans une poche enzymatique.

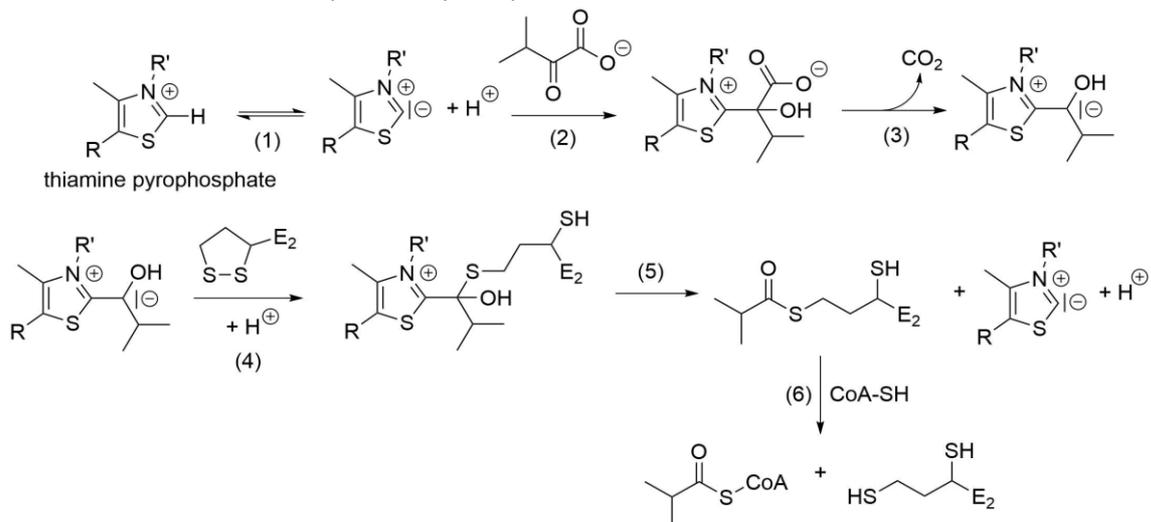


Schéma 2 – Schéma mécanistique de décarboxylation.

3. (\*) Écrire complètement le mécanisme réactionnel de l'étape (2) en ajoutant les éventuels flèches courbes, doublets non liants et lacunes électroniques. Nommer les étapes mécanistiques élémentaires.
4. Justifier la stabilité des carbanions formés lors des étapes (1), (3) et (5).
5. Indiquer le type de réaction<sup>1</sup> mise en jeu dans l'étape (6) du Schéma 2.

Une fois l'amorce synthétisée, la chaîne carbonée est allongée selon le processus décrit sur le Document 1 (page suivante). Ce processus se répète de manière itérative jusqu'à obtenir la molécule désirée.

6. Indiquer le nombre d'atomes de carbone dont la chaîne carbonée principale s'est allongée lors du mécanisme décrit sur le Document 1. En déduire le nombre d'équivalents de malonyl-CoA nécessaires à la synthèse de l'acide isopalmitique à partir de l'isobutyrylCoA.

<sup>1</sup> Cette « étape » n'est pas élémentaire. L'énoncé a rassemblé plusieurs étapes mécanistiques en une seule. La question consiste plutôt à identifier le type de mécanisme réactionnel

### Document 1 - Mécanisme d'élongation des acides gras.

L'élongation de la chaîne se fait à partir de l'amorce d'acyl-CoA selon le mécanisme présenté sur le Schéma 3.

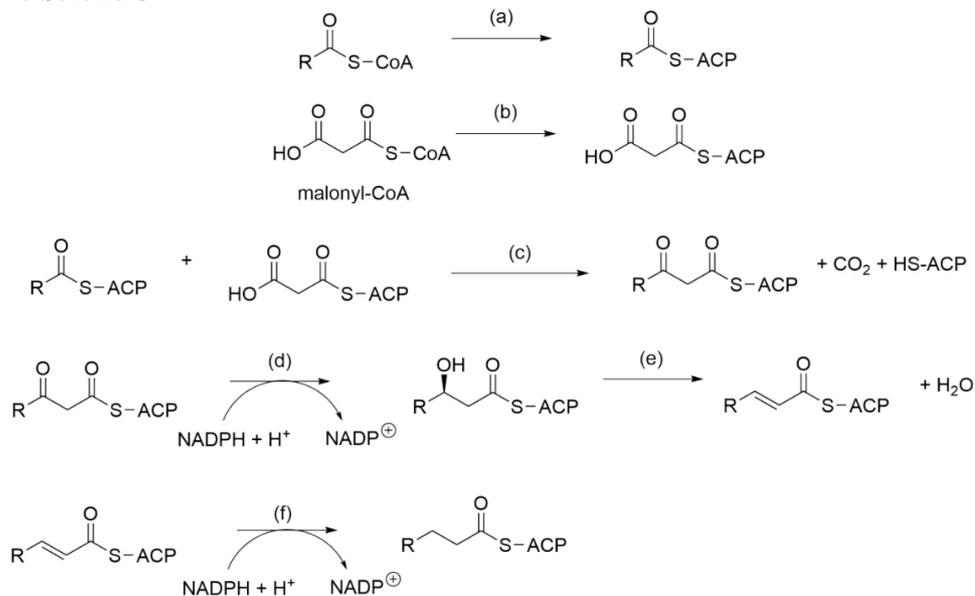


SCHÉMA 3 – Mécanisme d'élongation de la chaîne carbonée.

L'étape (f) forme un acyl-ACP qui peut être remis en jeu dans l'étape (c) et ainsi procéder à une nouvelle élongation de la chaîne carbonée.

Lorsque la molécule a atteint la taille désirée, le composé est alors converti en alkyl-CoA puis hydrolysé en acide carboxylique.

Toutes les étapes sont catalysées par des enzymes non indiquées sur le mécanisme.

7. Identifier le rôle de NADPH, intervenant dans les étapes (d) et (f), dans le mécanisme d'élongation.
8. Identifier le type de réaction auquel appartient l'étape (e) ainsi que des conditions catalytiques usuelles, autres qu'enzymatiques, pour ce type de réaction si elle devait être réalisée *in vitro*. Représenter le mécanisme réactionnel.

L'acide isopalmitique peut également être synthétisé en laboratoire à partir du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et du 1,11-undécandiol, comme présenté sur le Schéma 4.

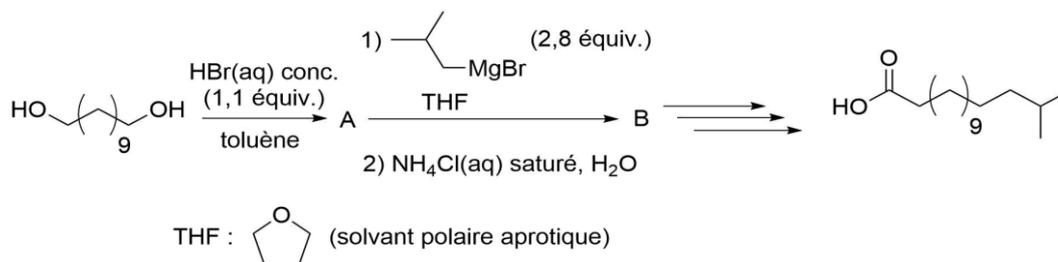


Schéma 4 – Synthèse de l'acide isopalmitique à partir du 1,11-undécandiol.

Données spectroscopiques relatives à l'espèce chimique B :

— IR :  $\sigma$  (cm<sup>-1</sup>) : 3454, 2927, 2855, 1466.

— RMN <sup>1</sup>H :  $\delta$ (ppm) : 0,86 (6H, d), 1,15 (2H, m), 1,26 - 1,35 (18H, m), 1,50 (1H, m), 1,56 (2H, m), 3,58 (2H, t).

9. (\*) Identifier la nature de la réaction de formation de l'espèce A. Nommer et représenter son mécanisme réactionnel en sachant qu'un seul des groupes hydroxyle réagit.
10. Proposer des conditions opératoires permettant la formation du bromure d'isobutylmagnésium. Justifier l'excès d'organomagnésien lors de l'étape A → B et en déduire des précautions opératoires particulières pour cette transformation.

- Représenter l'espèce chimique **B**.
- Attribuer, en justifiant, les bandes observées en spectroscopie IR, les déplacements chimiques et la multiplicité des signaux en spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  pour l'espèce **B**. Les bandes en IR inférieures à  $1400\text{ cm}^{-1}$  ne sont pas indiquées dans les données spectroscopiques.
- Proposer une séquence de moins de cinq réactions, dont une faisant intervenir le dioxyde de carbone en tant que réactif, permettant de former l'acide isopalmitique à partir de l'espèce **B**.

### B – Oxydation des alcools activée par $\text{SO}_3$

L'oxydation de Parikh-Doering est une réaction d'oxydation qui convertit les alcools en aldéhydes ou cétones. La réaction utilise le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme oxydant activé par le trioxyde de soufre. Le mécanisme de la réaction est reproduit sur le Schéma 5.

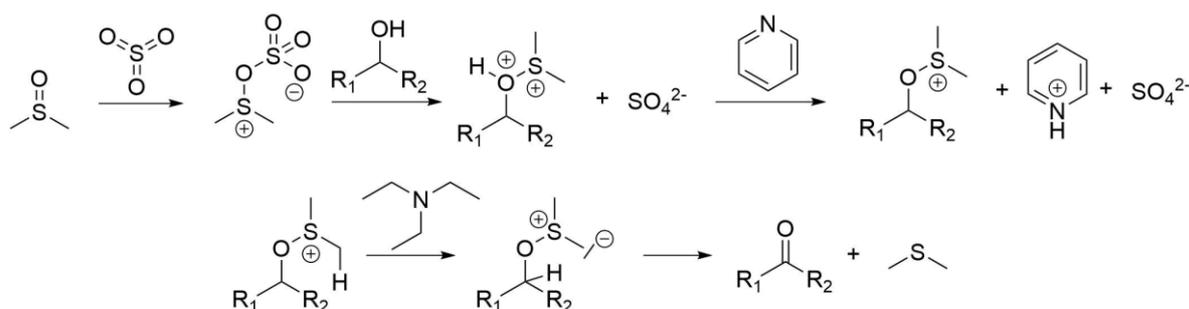
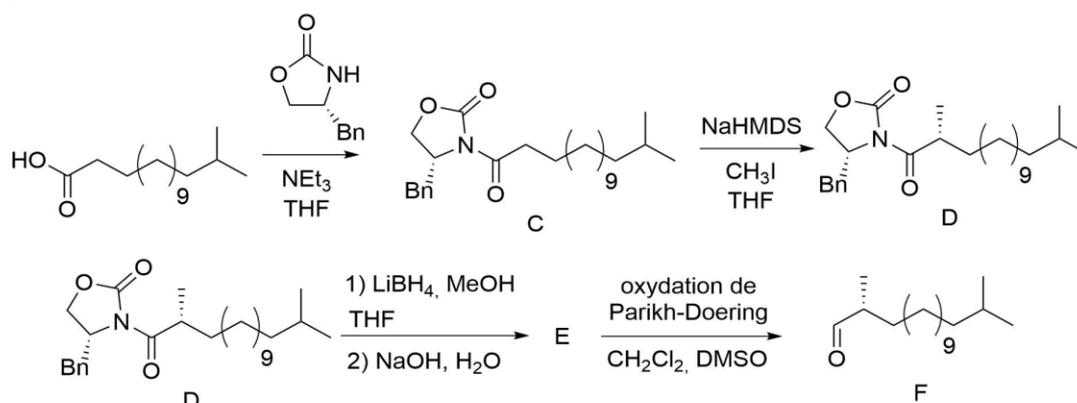


Schéma 5 – Mécanisme de la réaction de Parikh-Doering.

- (\*) Représenter les schémas de Lewis du DMSO et de  $\text{SO}_3$ . En déduire les géométries de ces entités.
- (\*) Reproduire ce mécanisme réactionnel sur la copie et le compléter en ajoutant les doublets non liants et les flèches courbes.
- Identifier le rôle de  $\text{SO}_3$  dans ce mécanisme.
- Indiquer la propriété que le soufre confère aux groupements alkyles en  $\alpha$  du soufre d'après ce mécanisme.

Cette oxydation est mise à profit dans la suite de la synthèse de l'espèce **S** comme indiqué sur le Schéma 6. On ne s'intéressera pas au passage de l'espèce **C** à l'espèce **D**, et on ne cherchera pas à justifier la stéréosélectivité de cette alkylation.



Bn : benzyle / NaHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (base forte) / MeOH : méthanol  
 THF : tétrahydrofurane (solvant polaire aprotique) / DMSO : diméthylsulfoxyde (solvant polaire aprotique)

Schéma 6 – Utilisation de l'oxydation de Parikh-Doering pour la synthèse de l'espèce **S**.

Données spectroscopiques de l'espèce **E** :

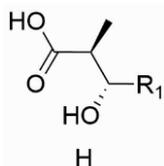
— IR :  $\sigma$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3332, 2953, 2922, 2852, 1466, 1383, 1366, 1036, 721.

— RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$ (ppm) : 0,86 (6H, d,  $J = 6,6$  Hz), 0,91 (3H, d,  $J = 6,7$  Hz), 1,43 - 1,06 (22H, m), 1,50 (1H, m), 1,66 - 1,55 (1H, m), 3,41 (1H, dd,  $J = 10,5$  et  $6,6$  Hz), 3,50 (1H, dd,  $J = 10,5$  et  $5,7$  Hz).

- Par analogie avec la réduction des esters et en exploitant les données spectroscopiques, représenter la formule semi-développée de l'espèce **E**.
- (\*) Proposer un mécanisme schématisé pour le passage de l'espèce **D** à l'espèce **E**. Justifier la régiosélectivité de la réduction.



plusieurs étapes de protection et de déprotection. Les différents groupements protecteurs utilisés sont indiqués sur le Document 2 et les différentes étapes du passage de l'espèce **H** à l'espèce **O** sont indiquées sur le Document 3.

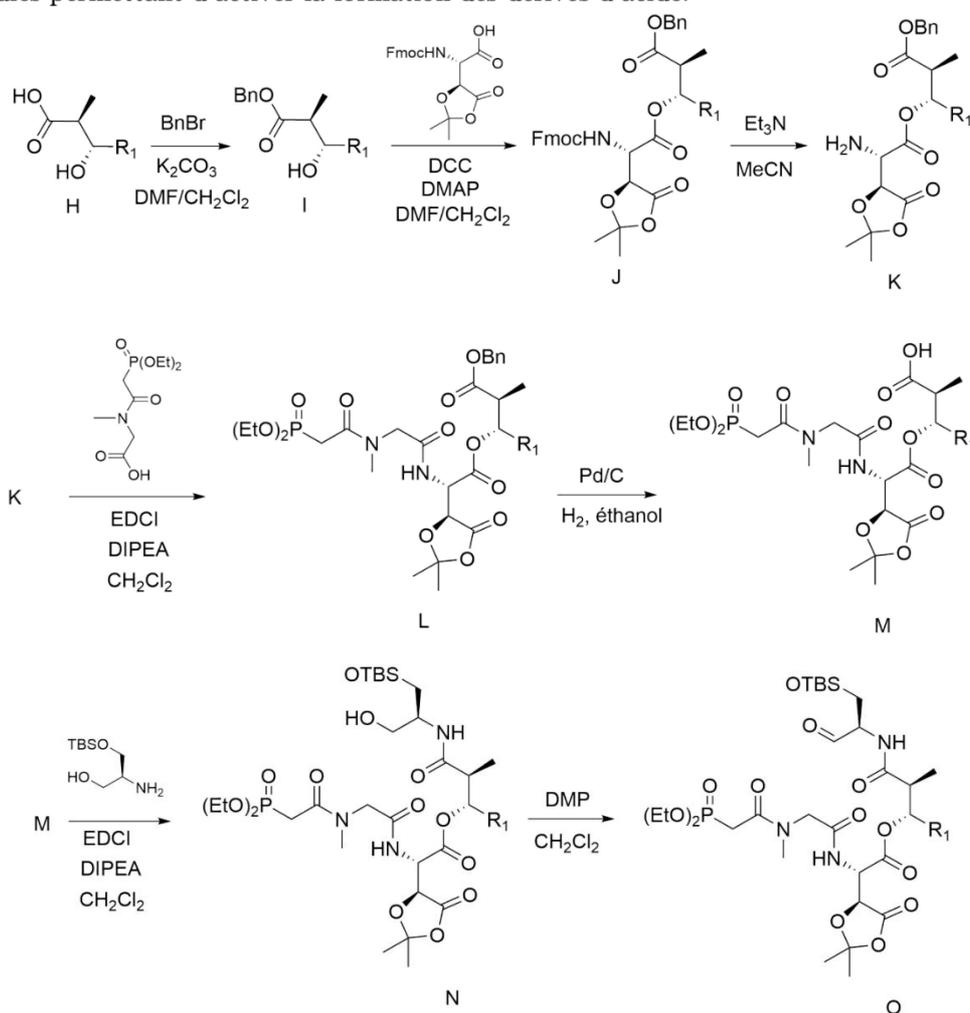


**Figure 3 – Ecriture simplifiée de H.**

27. Identifier à l'aide des documents les conditions utilisées dans la synthèse pour déprotéger l'acide carboxylique protégé par le benzyle (Bn). Commenter l'intérêt d'utiliser le benzyle plutôt qu'un groupement alkyle comme le méthyle ou l'éthyle pour protéger l'acide carboxylique sous forme d'ester.
28. Identifier les familles fonctionnelles présentes dans l'espèce **O**.

**Document 3 – Étapes de la synthèse du composé S lors du passage du composé H au composé O.**

Cette partie de la synthèse fait intervenir des agents de couplage (DCC et EDCI). Il s'agit de molécules permettant d'activer la formation des dérivés d'acide.



DMF : N,N-diméthylformamide (solvant polaire aprotique) / MeCN : acétonitrile (solvant polaire aprotique)  
 DCC : dicyclohexylcarbodiimide (agent de couplage) / DMAP : 4-diméthylaminopyridine (base)  
 EDCI : 1-(3-méthylaminopropyl)-3-éthylcarbodiimide (agent de couplage) / DMP : périodinane de Dess-Martin (oxydant)

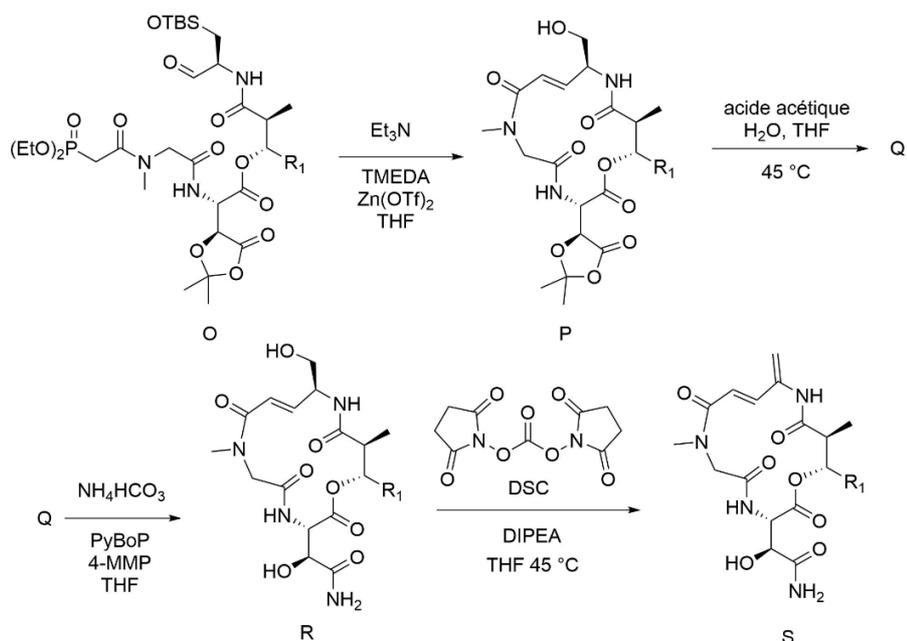
**SCHEMA 9 – Passage du composé H au composé O.**

**Document 2 – Caractéristiques des groupements protecteurs mis en jeu lors du passage de H à O.**

Groupement protecteur	Type	Protège contre	Ne résiste pas	Déprotection
TBS	éther silylé	Base Réducteur/Oxydant Electrophile/Nucléophile	Acide aqueux	TBAF / THF
Bn	ester	Base organique Acide aqueux/Electrophile' Oxydant Electrophile'	Base aqueuse Enolate Organomagnésien LiAlH <sub>4</sub>	Hydrogénolyse
Fmoc	carbamate	Base Oxydant Electrophile	Acide concentré Base concentrée	Amine

Le composé S est finalement obtenu à partir de l'espèce O en cinq étapes décrites sur le Schéma 10.

29. Identifier en quelques lignes la stratégie de protection/déprotection adoptée lors du passage de l'espèce H à l'espèce N.



THF : tétrahydrofurane (solvant polaire aprotique) / TMEDA : tétraméthyléthylènediamine (ligand) / Zn(OTf)<sub>2</sub> : bis(Trifluorométhanesulfonato) zinc (II) (catalyseur) / PyBoP : benzotriazol-1-yl-oxytripyrolidino-phosphonium hexafluorophosphate (agent de couplage) / 4-MMP : 4-méthylmorpholine (base)

**Schéma 10 – Fin de la synthèse de l'espèce S.**

30. (\*) Nommer la transformation mise en jeu lors de la formation de l'espèce Q. Écrire son mécanisme réactionnel par analogie avec une réaction de déprotection connue. Pour faciliter l'écriture, on ne représentera que la partie de la molécule dont le squelette est modifié lors de ce mécanisme.

Q est mis à réagir avec un autre dérivé de l'ammoniac, l'hydrogencarbonate d'ammonium pour obtenir l'amide R. Il est possible d'obtenir l'amide R à partir de l'espèce P en une seule étape en le faisant réagir avec l'ammoniac directement pendant 41 h. Cependant la formation de R (rendement 41 %) en une étape s'accompagne de la formation d'un diastéréoisomère de l'espèce R (39 %).

31. Proposer une explication à la formation de ce diastéréoisomère de l'amide R en utilisant directement l'ammoniac sur le composé P.  
32. Indiquer le type de réaction auquel correspond la dernière étape de la synthèse ainsi que le rôle du DSC.

## Données du problème 1

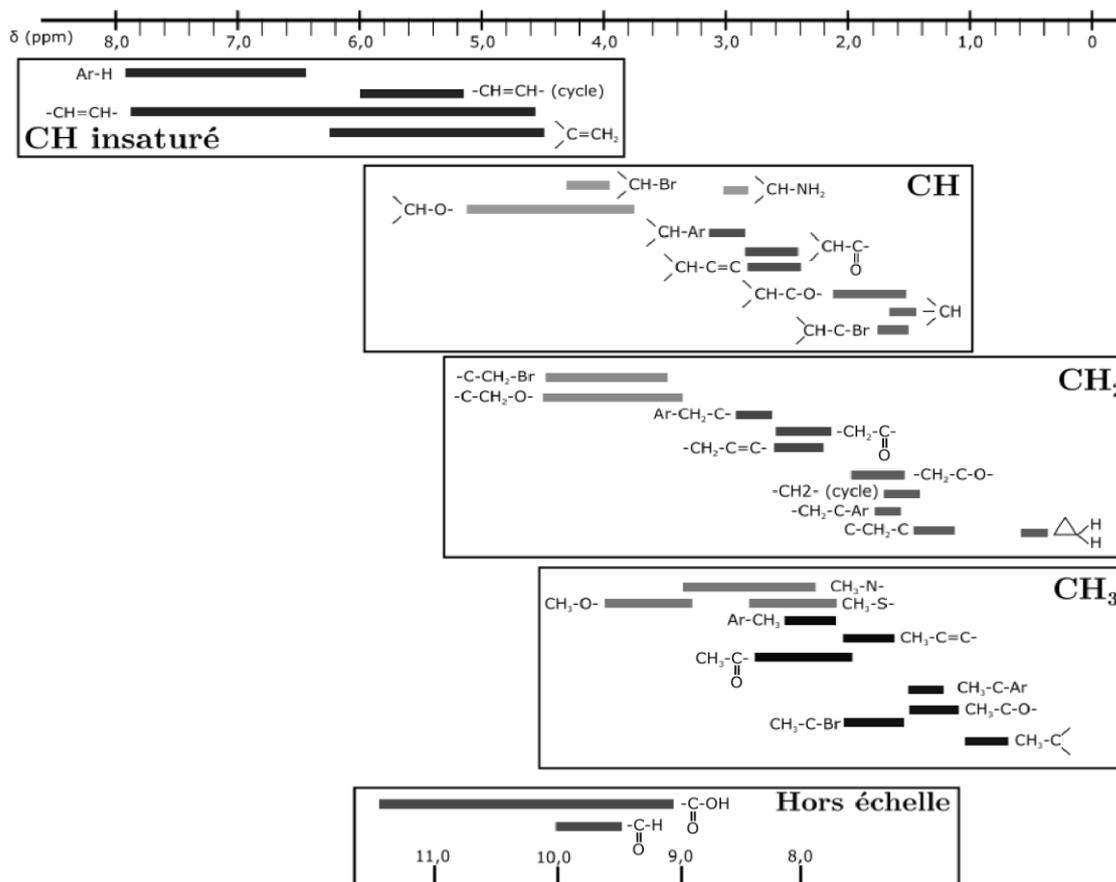
### Données pour une sélection de bandes en spectroscopie IR

Les données indiquées correspondent aux nombres d'onde des extrema des bandes observées.

Nature de la liaison	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Nature de la liaison	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
O-H alcool	3200 - 3700	C=C (alcène)	1625 - 1685
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	C=C (aromatique)	1450 - 1600
C-H (H aromatique)	3000 - 3100	C-H dans CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>	1350 - 1470
C-H (H alcène)	3030 - 3080	C-O (alcool tertiaire)	1110 - 1220
C-H (H alkyle)	2800 - 3000	C-O (alcool secondaire)	1050 - 1160
C-H (H aldéhyde)	2750 - 2900	C-O (alcool primaire)	1000 - 1080
C=O (ester)	1700 - 1750	C-O (éther)	1050 - 1170
C=O (dérivé carbonylé)	1650 - 1730	C-Br	600 - 750
C=O (acide carboxylique)	1680 - 1710	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> >4	720 - 740

### Déplacements chimiques moyens caractéristiques de certains groupes

Les données spectroscopiques de RMN <sup>1</sup>H correspondent aux déplacements chimiques des différents massifs. Entre parenthèses figurent respectivement, le nombre d'hydrogènes correspondant, la multiplicité du signal (d = doublet, t = triplet, m = multiplet, dd = doublet de doublet) suivie éventuellement des valeurs des constantes de couplage J. Les déplacements sont des déplacements moyens donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les molécules.



Les signaux correspondant aux protons des groupements hydroxyles (-OH) ne sont pas toujours observés en RMN <sup>1</sup>H.

### Température de fusion $T_{fus}$ et de vaporisation $T_{vap}$ des éthylamines :

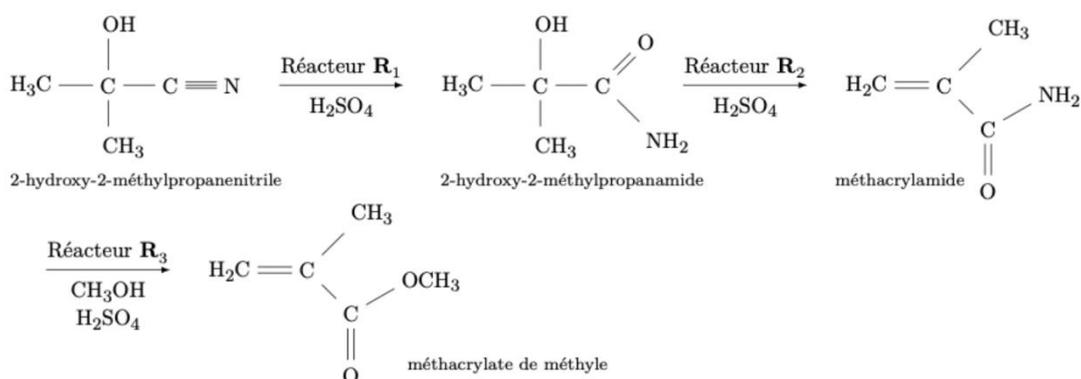
	éthylamine	diéthylamine	triéthylamine	DIPEA
$T_{fus}$ (°C)	- 81	- 50	- 115	- 50
$T_{vap}$ (°C)	16,6	55,5	89	127

## 2 – Production en continu de MMA

### DOCUMENT 1 – Le MMA

Le marché mondial de méthacrylate de méthyle (en nomenclature systématique, 2-méthylpropénoate de méthyle et 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 croît 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-Avold, 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.

Le schéma de synthèse du procédé est représenté sur la figure ci-après.



Le schéma de l'unité de production en continu du méthacrylate de méthyle est reproduit figure 3 en fin d'énoncé ; y figurent l'implantation des différents appareils et quelques informations sur les débits entrants et sortants, les compositions des différentes phases (notées  $\omega$ ,  $\omega$  représentant les fractions massiques) et les températures.

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.

33. Écrire les équations des réactions modélisant les transformations intervenant dans les réacteurs  $R_1$  et  $R_2$ .
34. Proposer une explication à l'utilisation de deux réacteurs successifs  $R_1$  et  $R_2$  dans cette unité de synthèse.
35. Déterminer la valeur du débit massique du méthanol entrant dans le réacteur  $R_3$ .

### DOCUMENT 2 – Séparation des constituants des différents effluents

Le procédé industriel met en jeu plusieurs purifications successives de l'effluent du réacteur  $R_3$  par une série d'opérations dans plusieurs colonnes notées, sur le schéma de procédé en fin d'énoncé,  $C_1$ ,  $D_1$  et  $D_2$ .

Dans l'unité de purification, on cherche à obtenir du MMA pur à partir du mélange eau/MMA/méthanol sortant du réacteur  $R_3$ . Ce mélange entre dans une colonne d'extraction liquide-liquide  $C_1$  afin d'extraire l'eau et une grande partie du méthanol du MMA. Le raffinat sortant en tête de colonne  $C_1$  comportant le MMA et quelques traces de méthanol est envoyé dans une colonne à distiller  $D_1$  afin d'obtenir du MMA pur en pied de colonne. Quant à l'extrait sortant en bas de colonne  $C_1$ , il est envoyé dans une colonne à distiller (notée  $D_2$ ) afin d'en séparer au mieux les constituants (eau et méthanol).

La colonne  $C_1$  fonctionne à la température  $\theta = 27^\circ\text{C}$  sous un bar. De l'eau est injectée en haut de la colonne. L'extrait sortant contient uniquement de l'eau et du méthanol ; le raffinat sortant contient le MMA et quelques traces de méthanol.

36. Dans les conditions de fonctionnement de la colonne  $C_1$ , quelles hypothèses peut-on émettre sur les miscibilités respectives du méthanol avec l'eau d'une part, du MMA avec l'eau d'autre part ? Justifier à partir des relations structure-propriété des entités chimiques mises en jeu.

Le diagramme isobare liquide-vapeur du mélange binaire eau/MMA est représenté figure 1. Les points d'intersection de l'axe des abscisses avec les courbes délimitant les zones 1 et 2 d'une part, les zones 1 et 6 d'autre part, ont pour coordonnées respectives (0,02 ; 300 K) et (0,95 ; 300 K).

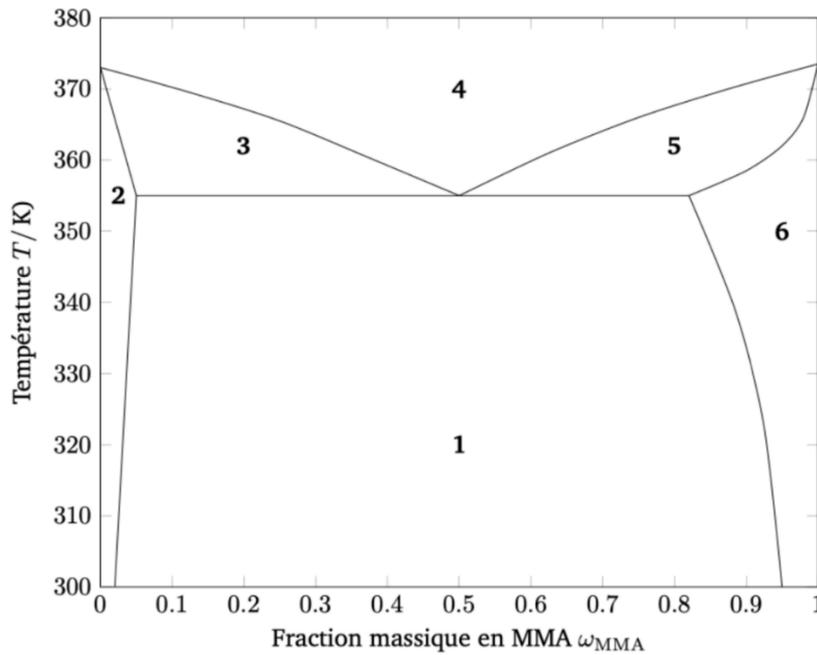


Figure 1 : Diagramme isobare ( $P = P^\circ$ ) liquide-vapeur du système eau-MMA.

37. Reproduire le diagramme sur votre copie. Nommer les courbes et indiquer clairement la nature des phases présentes dans les domaines 1 à 6. Corréler aux prévisions de la question précédente.
38. Dans les conditions de fonctionnement de la colonne  $C_1$  d'extraction liquide-liquide, on considère un « mélange eau/MMA » de « fraction massique globale »  $\omega_{MMA} = 0,20$ . Déterminer si plus de 1 % de la masse entrante de MMA est solubilisée dans la phase aqueuse. Commenter le résultat en lien avec l'organisation de l'unité de production.
39. Compte tenu des données indiquées sur le schéma du procédé, déterminer comment régler le débit de raffinat  $D_R$  pour avoir une fraction massique en méthanol inférieure à 3 % dans ce dernier.

Il convient maintenant d'étudier avec soin les diagrammes binaires isobares Liquide-Vapeur des mélanges chargés dans les colonnes de distillation  $D_1$  et  $D_2$ . On introduit pour cette étude une représentation appelée « diagramme carré ».

Dans un premier temps, considérons un mélange liquide homogène idéal de deux constituants A et B. Soient  $x$  la fraction molaire en espèce A dans la phase liquide, et  $y$  sa fraction molaire dans la phase vapeur. Enfin, on note  $X$  la proportion molaire de A dans l'ensemble du système, le cas échéant ( $X = n_A/(n_A + n_B)$ ). La pression totale est notée  $P$ , les pressions de vapeur saturante des corps purs sont notées  $P_A^*$  et  $P_B^*$  et on appelle  $\alpha$  le coefficient de volatilité relative des deux constituants, défini par la relation :

$$\alpha = \frac{P_A^*}{P_B^*}$$

40. Donner un exemple de mélange idéal, en justifiant le choix effectué.
41. Pour le constituant A en mélange idéal liquide en équilibre avec la vapeur, assimilée à un gaz parfait, traduire la condition d'équilibre et montrer que :

$$\frac{y}{x} = \frac{P_A^*}{P}$$

42. En supposant l'enthalpie standard de vaporisation du corps pur indépendante de la température, montrer la relation exprimant la dépendance de la pression de vapeur saturante  $P_A^*$  à la température  $T$  :

$$\ln\left(\frac{P_A^*(T)}{P^\circ}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H_A^\circ(T)}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{eb,A}^*}\right)$$

Avec  $T_{eb,A}^*$  la température d'ébullition de A pur sous la pression  $P^\circ$ .

43. Indiquer la condition sur les enthalpies standard de vaporisation des deux espèces A et B pour que le coefficient de volatilité relative  $\alpha$  soit indépendant de la température.
44. Montrer que les fractions molaires  $x$  et  $y$  de l'espèce A en phase liquide et gaz sont reliées par la relation :

$$y = \frac{\alpha x}{1 + x \cdot (\alpha - 1)}$$

La représentation  $y = f(x)$  à pression fixée est appelée « diagramme carré ».

45. Tracer le diagramme carré pour  $\alpha = 4$ , en précisant si cette valeur implique que A ou B est plus volatile.

On s'intéresse au mélange binaire eau (notée E) / méthanol (MeOH). On note  $x$  la fraction molaire du MeOH dans la phase liquide,  $y$  la fraction molaire en MeOH en phase vapeur et  $X$  la proportion molaire de méthanol dans l'ensemble du système, le cas échéant ( $X = n_{\text{MeOH}}/(n_{\text{MeOH}} + n_{\text{E}})$ ). Sous pression standard, on relève, à une température donnée, les valeurs de la fraction molaire  $x$  en méthanol au sein de la phase liquide et les valeurs correspondantes de la fraction molaire  $y$  en méthanol dans la phase vapeur à l'équilibre liquide-vapeur [tableau 2].

TABLEAU 2 – Données expérimentales pour le changement d'état de mélanges liquides eau / méthanol

Température $\theta/^\circ\text{C}$	fraction molaire $x$ (méthanol, ph. liq.)	fraction molaire $y$ (méthanol, ph. vap.)
100	0	0
96,4	2	13,4
93,5	4	23,0
91,2	6	30,4
89,3	8	36,5
87,7	10	41,8
84,4	15	51,7
81,7	20	57,9
78	30	66,5
75,3	40	72,9
73,1	50	77,9
71,2	60	82,5
69,3	70	87,0
67,6	80	91,5
66,0	90	95,8
65,0	95	97,8
64,7	100	100

46. Tracer sur la copie l'allure du diagramme de phases liquide-vapeur. Nommer les courbes frontières et indiquer les phases stables dans les différents domaines qu'elles délimitent.

47. Tracer également le « diagramme carré » du système eau/méthanol sous 1 bar. Proposer une représentation graphique permettant de déterminer si le mélange liquide eau / méthanol peut être assimilé à un mélange idéal ; faire l'étude numérique correspondante et conclure.

On s'intéresse maintenant au mélange méthanol (MeOH) / MMA. On note  $x$  la fraction massique en MeOH dans le liquide,  $y$  la fraction massique en MeOH dans la vapeur et  $X$  la proportion massique de MeOH dans l'ensemble du système, le cas échéant ( $X = m_{\text{MeOH}}/(m_{\text{MeOH}} + m_{\text{MMA}})$ ). Le diagramme carré correspondant, pour une pression totale égale à  $\frac{1}{4} P^\circ$ , est tracé à la page suivante. On note que la courbe  $y = f(x)$  traverse la droite bissectrice  $y = x$  en un point d'abscisse  $x = 0,93$ .

48. À l'aide du diagramme carré, discuter du caractère idéal du mélange MMA / méthanol sous la pression  $P^\circ/4$ . Nommer le mélange correspondant au point d'intersection entre la courbe  $y = f(x)$  et la bissectrice  $y = x$ . Préciser ses caractéristiques et les justifier par un calcul de variance.

49. Si le diagramme carré est tracé sous une pression totale égale à  $P^\circ$ , on observe que le point d'intersection de la courbe  $y = f(x)$  avec la droite bissectrice se fait à l'abscisse  $x \approx 0,94$  (température  $\theta$  correspondante voisine de  $64^\circ\text{C}$ ). Tracer et légender l'allure du diagramme de phases Liquide-Vapeur du système MMA / méthanol sous la pression totale  $P^\circ$  (en abscisse figure la composition molaire en méthanol).

50. Représenter un montage de distillation fractionnée.

51. Montrer que les données relatives à la colonne de distillation  $D_1$  fournies par le schéma de l'unité de production sont compatibles avec les prévisions du diagramme de phases qui vient d'être tracé.

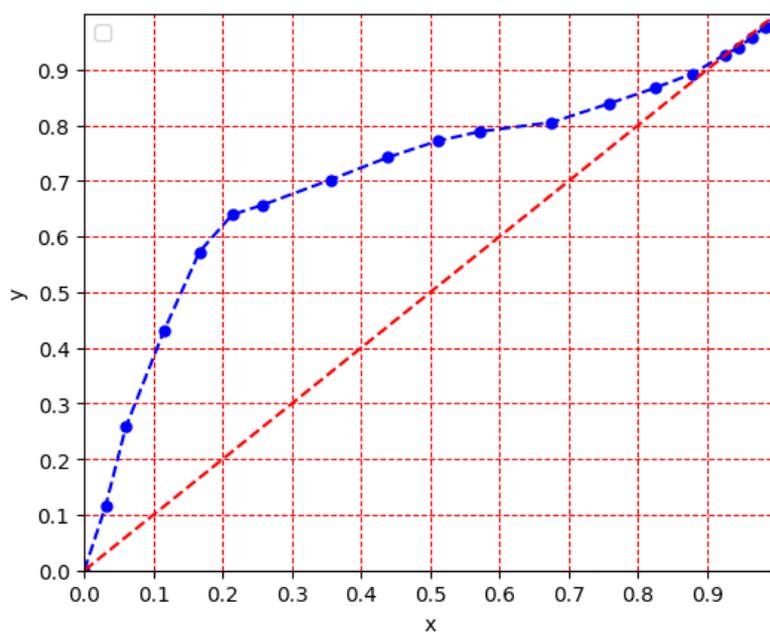


Diagramme carré du système méthanol/MMA sous P = 1/4 P°

#### Données

Espèce	Masse molaire $\mathcal{M}/\text{g mol}^{-1}$	Température d'ébullition sous $p^\circ$ (°C)
2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile ( $\ell$ )	85	
2-hydroxy-2-méthylpropanamide ( $\ell$ )	103	
MMA	100	100,5
H <sub>2</sub> O( $\ell$ )	18	100
H <sub>3</sub> COH( $\ell$ )	32	65
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\ell$ )	98	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	132	

### 3 – Autour du cuivre

#### A – Le cuivre métallique

Historiquement, le cuivre est le premier métal travaillé par l'homme et l'âge du bronze doit son nom à la découverte de cet alliage de cuivre et d'étain. Le cuivre est un métal malléable et ductile, caractérisé par d'excellentes caractéristiques électriques et thermiques.

*Le cuivre cristallise dans le système cubique à faces centrées.*

52. Représenter la maille conventionnelle. Indiquer la coordinence d'un atome de cuivre dans cette structure.
53. À partir des données, déterminer la valeur du rayon métallique du cuivre  $R_{Cu}$  (en pm), en adoptant le modèle de sphères dures indéformables.
54. Calculer la compacité du cristal.
55. Indiquer la position puis dénombrer les sites octaédriques dans cette structure ; évaluer après l'avoir défini le rayon  $R_o$  du site (en pm). Faire de même pour les sites tétraédriques.

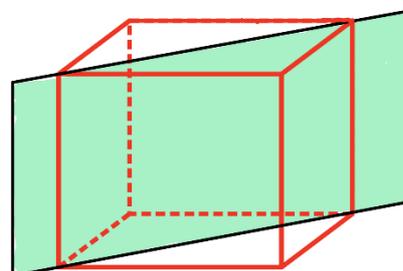
#### C – L'oxyde cuivreux

L'oxyde cuivreux existe sous la forme de cuprite. Celle-ci cristallise en symétrie cubique avec un paramètre de maille mesuré  $a = 427$  pm. Les positions atomiques sont les suivantes :

$$O^{2-} : (0, 0, 0) \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$Cu^+ : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \quad (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$$

56. Représenter l'occupation dans le plan de coupe matérialisé sur le schéma ci-contre.
57. Montrer que le rayon du cation doit être supérieur à une limite à déterminer pour que le cristal soit stable.
58. Discuter de la nature des liaisons chimiques assurant la cohésion de la structure cuprite sachant que le rayon ionique de l'oxygène est ici de 110 pm.



#### D – Énergie réticulaire

59. À partir des grandeurs thermodynamiques fournies, calculer l'énergie réticulaire  $E_{rét}$  de  $Cu_2O$ , c'est-à-dire l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation :  $Cu_2O(s) = 2 Cu^+(g) + O^{2-}(g)$ .

#### Données :

Masses molaires atomiques ( $g \cdot mol^{-1}$ ) :	O : 16,0	Cu : 63,5.
Constante d'Avogadro :	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} mol^{-1}$	
Masse volumique du cuivre métallique :	$\rho_{Cu} = 8960 kg \cdot m^{-3}$	
Rayons covalents :	$R(Cu) = 125 pm$	$R(O) = 73 pm$
Rayons ioniques :	$R(Cu^+) = 96 pm$	$R(O^{2-}) = 110 pm$

Grandeurs thermodynamiques tabulées à 298 K :

Énergie de première ionisation du cuivre :

Enthalpie standard d'attachement électronique  $O(g) + 2 e^- = O^{2-}(g)$  :

Enthalpie standard de sublimation du cuivre :

Enthalpie standard de dissociation du dioxygène :

Enthalpie standard de formation de  $Cu_2O$  :

$$EI(Cu) = 745,3 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{att}H^\circ(O) = 703,3 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{sub}H^\circ(Cu) = 338,0 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{diss}H^\circ(O_2) = 498,4 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_fH^\circ(Cu_2O(s)) = -168,4 kJ \cdot mol^{-1}$$

