

Centrale Chimie PC 2017 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Claire Besson (docteur en chimie) ; il a été relu par Augustin Long (ENS Lyon) et Christelle Serba (docteur en chimie).

Ce sujet étudie le méthacrylate de méthyle, qui sert principalement de précurseur à la synthèse du polyméthacrylate de méthyle, un polymère plus connu sous le nom de plexiglas.

- La première partie, qui est aussi la plus longue et la plus difficile, s'intéresse à la production industrielle du méthacrylate de méthyle. Contrairement aux processus étudiés en général en classes préparatoires, cette synthèse s'effectue en continu. Quelques questions proches du cours se mêlent dans cette partie à des questions beaucoup plus atypiques et demandant une prise d'initiative notable.
- La deuxième partie, très courte, est un exercice de chimie organométallique classique dont le thème est une méthode de synthèse alternative du méthacrylate de méthyle utilisant un catalyseur au rhodium.
- La troisième partie, relativement courte, est un mélange de questions de cours et d'analyse de documents concernant le polyméthacrylate de méthyle.
- La quatrième et dernière partie étudie la synthèse d'une hormone juvénile d'un papillon de nuit, et n'est liée que de très loin au méthacrylate de méthyle (un des réactifs de départ peut être obtenu à partir de ce dernier). Les questions ne sont pas véritablement difficiles mais l'énoncé est foisonnant et une lecture attentive était nécessaire pour trouver les informations utiles.

Ce sujet est long et présente plusieurs questions difficiles. En revanche, les différentes parties et sous-parties sont indépendantes, ce qui permettait de ne jamais rester bloqué.

INDICATIONS

Partie I

- I.A.2 La première étape fait intervenir une molécule d'eau, d'origine non précisée dans l'énoncé.
- I.A.3 Calculer l'enthalpie de réaction à partir des données de la fin de l'énoncé.
- I.A.6 Dans un système ouvert comme celui présenté ici, la loi de conservation de la masse est remplacée par une conservation de débit. De même, les débits molaires remplacent les nombres de moles dans l'application des relations stoechiométriques.
- I.B.1.e Deux paramètres doivent être obtenus pour répondre à cette question : la fraction molaire en MMA dans la phase aqueuse, qui peut être lue directement sur le diagramme binaire, et la masse de la phase aqueuse, qui demande l'application du théorème des moments chimiques.
- I.B.1.f Quelle est la proportion maximale de MMA que l'on peut obtenir dans le distillat ?
- I.B.1.g Utiliser la conservation du débit de MMA.
- I.B.2.a Le diagramme présente un azéotrope.
- I.C.1.b Les valeurs de pKa sont données en fin d'énoncé.
- I.C.2.f La puissance thermique nécessaire à un processus est calculée par

$$P = |D\Delta H_m| > 0$$

avec D le débit de matière et ΔH_m l'enthalpie massique correspondant au processus. Deux types d'enthalpies sont à considérer : celles résultant d'une variation de température et celles qui correspondent à une transformation physico-chimique.

Partie II

- II.A.4 La chaîne oxopentyle est formée par la réaction de deux molécules d'éthène et d'une molécule de monoxyde de carbone.

Partie III

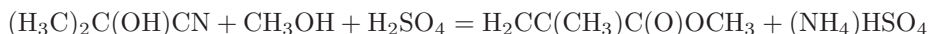
- III.B.2 La température de transition vitreuse est liée à l'intensité des interactions entre chaînes de polymère.

Partie IV

- IV.A.2 Les unités **B** et **C** sont difficiles à départager. On peut s'aider des informations données par l'énoncé à la question IV.E.1.
- IV.B.2 La méthacroléine présente deux sites électrophiles.
- IV.C.1 La réaction est une estérification.
- IV.D.2 Cette réaction péricyclique présente un mécanisme qui se rapproche de celui d'une réaction de Diels-Alder.
- IV.D.5 Calculer la constante d'équilibre pour l'échange entre les deux états de transition.
- IV.E.1 Il est avantageux pour répondre à cette question de garder à l'esprit la structure du produit final, et de numéroter les atomes de carbone pour être sûr de n'en oublier aucun !
- IV.E.2 L'éther de vinyle qui réagit avec **10** est à **C** ce que **7** est à **B**.

I. PROCÉDÉ DE PRODUCTION EN CONTINU DU MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

I.A.1 Le bilan de la réaction de synthèse du MMA est



Les quantités de réactifs n_i requises pour l'obtention d'une tonne de produit sont obtenues suivant la formule

$$n_i = m_i/M_i$$

avec m_i la masse du réactif i et M_i sa masse molaire, fournie en fin d'énoncé. On calcule ainsi

$$n_{(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}} = \frac{970}{85,0 \cdot 10^{-3}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{380}{32,0 \cdot 10^{-3}} = 1,2 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

et

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1700}{98,1 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

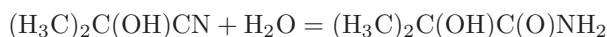
d'où l'on peut déduire que le réactif limitant est le 2-hydroxy-2-méthylpropanenitrile.

Le choix du nombre de chiffres significatifs est délicat ici. Les masses molaires sont données directement avec deux chiffres significatifs dans le deuxième tableau en fin d'énoncé, mais peuvent facilement être calculées avec trois à partir des masses molaires des atomes données dans le premier tableau. Par ailleurs, doit-on lire la masse de 970 kg donnée par l'énoncé comme $9,7 \cdot 10^2$ kg ou $9,70 \cdot 10^2$ kg ? L'énoncé donne « environ 970 kg », on peut donc choisir de n'utiliser que deux chiffres significatifs.

Le rendement de la réaction est donc

$$\eta = \frac{n_{\text{MMA}}}{n_{(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}}} = \frac{m_{\text{MMA}} M_{(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}}}{m_{(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}} M_{\text{MMA}}} = \frac{1000 \times 85 \cdot 10^{-3}}{970 \times 100 \cdot 10^{-3}} = 0,88$$

I.A.2 La réaction qui prend place dans le réacteur **R**₁ est une hydrolyse partielle de la fonction nitrile, dont le bilan est

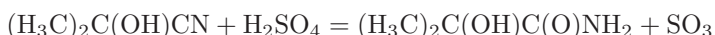


Cette réaction est suivie, dans le réacteur **R**₂, d'une déshydratation de la fonction alcool pour obtenir un alcène, avec pour bilan



En réalité, les fonctions amide du 2-hydroxy-2-méthylpropanamide et du méthacrylamide sont protonées en milieu acide sulfurique concentré, et les composés formés dans les réacteurs **R**₁ et **R**₂ sont en réalité $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{NH}_3]^+ \text{HSO}_4^-$ et $[\text{H}_2\text{CC}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}_3]^+ \text{HSO}_4^-$.

Notons également que la provenance de l'eau réagissant dans le premier réacteur n'est pas claire. Pour s'affranchir de ce réactif, on pourrait donner le bilan de réaction



mais on se trouverait alors embarrassé pour répondre à la prochaine question.

I.A.3 L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ correspondant à la réaction qui a lieu dans le premier réacteur peut être calculée, grâce à la loi de Hess, à partir des enthalpies de formation des réactifs et produits de cette réaction. On a

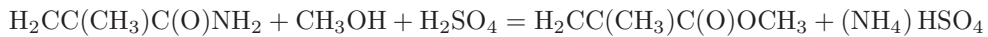
$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= \Delta_f H_{(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{NH}_2}^\circ - \Delta_f H_{(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}}^\circ - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= -470 + 120 + 290 = -60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

La réaction est **exothermique**, et le contenu du réacteur **R₁** doit donc être **refroidi** pour maintenir une température constante.

I.A.4 L'hypothèse la plus vraisemblable pour l'utilisation des deux réacteurs successifs est que les conditions optimales de température sont différentes pour les deux étapes de la réaction.

Une élimination en continu de l'eau du deuxième réacteur pour l'introduire dans le premier aurait pour effet de déplacer les équilibres des deux réactions. Toutefois, en l'absence d'indication en ce sens sur la figure C, cette hypothèse ne peut être proposée ici.

I.A.5 Le bilan de la réaction prenant place dans le réacteur **R₃** est



Il rend compte de l'obtention du MMA et de l'hydrogénosulfate d'ammonium en sortie du réacteur **R₃**. L'utilisation d'un excès d'acide sulfurique, démontré à la question I.A.1, garantit la formation des espèces protonées NH_4^+ et HSO_4^- et non de leurs bases conjuguées respectives. Elle explique aussi la présence d'acide sulfurique dans l'effluent, tandis que l'excès de méthanol explique la présence de cette dernière espèce dans l'effluent. Enfin, la présence d'eau est liée à la réaction qui a lieu dans le réacteur **R₂** (question I.A.2).

I.A.6 D'après le bilan de la réaction qui a lieu dans le réacteur **R₃**, indiqué à la question I.A.5, une mole de méthanol est consommée pour chaque mole de MMA produite. Le débit molaire de méthanol réagissant est donc égal au débit molaire sortant de MMA

$$D_{\text{mol, MMA}} = \frac{0,56 D_A}{M_{\text{MMA}}}$$

ce qui permet de calculer le débit massique de méthanol réagissant

$$D_{\text{réaction}} = 0,56 \frac{D_A M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{MMA}}}$$

Le débit entrant de méthanol est ainsi

$$D_{\text{entrant}} = D_{\text{réaction}} + D_{\text{sortie}} = 0,56 D_A \frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{MMA}}} + 0,36 D_A$$

$$D_{\text{entrant}} = \left(0,56 \frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{MMA}}} + 0,36 \right) D_A$$

Finalement, $D_{\text{entrant}} = \left(0,56 \frac{32,0}{100} + 0,36 \right) \times 2100 = 1,1 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$