



CENTRE DE PRÉPARATION AU CONCOURS DE L'AGRÉGATION

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE - DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Sujet 2020 A

CORRECTION



la pensée (simple) du jour : *aucune limite à votre pouvoir*, Palpatine

Auteur : Jean-François Olivier

Mail : jfolivie@clipper.ens.fr

Relectrice : Adèle Munoz-Bongrand

Mail : adelemubon@yahoo.com

Mars 2021

Notation de la correction

Conventions dans la correction

Table des matières

1 Principe de l'électrolyse : synthèse de l'hypochlorite de sodium	2
2 Utilisation de procédés électrochimiques en synthèse organique	4
2.1 Présentation de l'électrosynthèse organique	4
2.2 L'électrosynthèse en synthèse totale : synthèse de l'alliacol A	6
2.2.1 Synthèse de l'alliacol A racémique	6
2.2.2 Synthèse asymétrique de l'alliacol A	13
3 Procédé industriel d'électrosynthèse organique : synthèse de l'adiponitrile	15
3.1 Hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile en adiponitrile	15
3.1.1 Purification préalable de l'acrylonitrile	15
3.1.2 Étude thermodynamique et cinétique de l'hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile au laboratoire	18
3.1.3 Hydrodimérisation en continu dans une cellule industrielle	21
3.2 Autre voie de synthèse de l'adiponitrile : l'hydrocyanation du butadiène	24

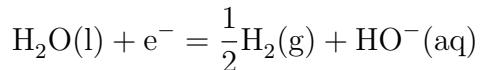
1 Principe de l'électrolyse : synthèse de l'hypochlorite de sodium

Q 1. Demi-équation de réaction :



Il s'agit d'une *réaction d'oxydation*, qui a lieu à *l'anode*, permettant la transformation chimique des ions chlorures ($no(\text{Cl}) = -I$) en ions hypochlorites ($no(\text{Cl}) = +I$) à *l'anode*.

Q 2. Demi-équation de réaction :



À la *cathode*, la réaction de *réduction de l'eau* a lieu en milieu basique.

Q 3. On sait que :

$$\begin{aligned} D_{V,e} &= 3.6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \\ c_m &= 30 \cdot 10^3 \text{ g m}^{-3} \\ D_{m,s} &= 503 \text{ g h}^{-1} \end{aligned}$$

où e : entrée, s : sortie, V : volumique, m : massique.

Taux de conversion α : Au vu de la stoechiométrie, il s'agit du rapport entre le nombre d'hypochlorite produit $n(\text{ClO}^-)$ en sortie du réacteur par rapport au nombre de réactif introduit $n_0(\text{Cl}^-)$ en entrée.

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{n(\text{ClO}^-)}{n_0(\text{Cl}^-)} \\ &= \frac{M(\text{NaCl})D_{m,s}}{M(\text{NaClO})D_{V,e}c_m} \end{aligned}$$

A.N. : En prenant $M(\text{NaClO}) = 74.5 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(\text{NaCl}) = 58.5 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned} \alpha &\approx \frac{503}{3.6 \cdot 30 \cdot 10^3} \cdot \frac{58.5}{74.5} \\ &\approx 3.61 \cdot 10^{-3} \text{ (0.36 %)} \end{aligned}$$

Q 4. On calcule le potentiel thermodynamique à $pH = 8$. On note :

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod a_O^{\nu_O}}{\prod a_R^{\nu_R}} \right) \\ E &= E^\circ + \frac{\alpha}{n} \log \left(\frac{\prod a_O^{\nu_O}}{\prod a_R^{\nu_R}} \right) \quad \alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0.06 \text{ V/ESH} \end{aligned}$$

Potentiel $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$

$$E(\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}_2\text{(g)}) = -\alpha p H$$

A.N. :

$$E(\text{H}_2\text{O(l)}/\text{H}_2\text{(g)}) = -0.48 \text{ V/ESH}$$

Potentiel ClO^-/Cl^- On lit sur le diagramme potentiel-pH,

$$E(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1.22 \text{ V/ESH}$$

On trouve un écart de potentiel de :

$$\Delta E = 1.7 \text{ V}$$

La tension effectivement appliquée est bien plus grande, ceci est due aux *surtensions*.

Q 5. Rendement faradique : Cette grandeur mesure l'efficacité du processus d'électrosynthèse en mesurant le rapport entre le *courant faradique utile* et le *courant total*.

On fait le lien entre la quantité de charge transférée et le nombre d'hypochlorite produits équivalent en appliquant *la relation de Faraday* (cas d'une efficacité faradique 100 %) :

$$\begin{aligned} n_{\infty,\max}(\text{ClO}^-) &= \frac{Q}{2F} \\ &= \frac{jS\Delta t}{2F} \end{aligned}$$

Le rendement faradique est donné par :

$$\begin{aligned} \eta_f &= \frac{n_{\infty}(\text{ClO}^-)}{n_{\infty,\max}(\text{ClO}^-)} \\ &= \frac{D_{m,s}}{M(\text{NaCl})} \frac{2F}{jS} \end{aligned}$$

A.N. :

$$\begin{aligned} \eta_f &\approx \frac{503}{74.5 \cdot 3600} \cdot \frac{120 \cdot 3.3}{2 \cdot 96500} \\ &\approx 0.914 \quad \text{soit } 91.4\% \end{aligned}$$

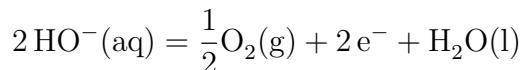
91.4 % du courant est utilisé dans la production d'hypochlorite de sodium.

Q 6. En assimilant l'eau de mer à une saumure de NaCl pur, on identifie toutes les espèces rédox dans le milieu : $\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O(l)}$.

En s'appuyant sur le diagramme E-pH pour les dérivés du chlore, on identifie les espèces chimiques stables à $\text{pH} = 8$: $\text{H}_2\text{O(l)}$, $\text{H}_2\text{(g)}$, $\text{O}_2\text{(g)}$, $\text{Na}^+(\text{aq})$, Na(s) , $\text{Cl}^-(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$

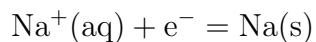
Réactions parasites à l'anode :

— Oxydation de l'eau :



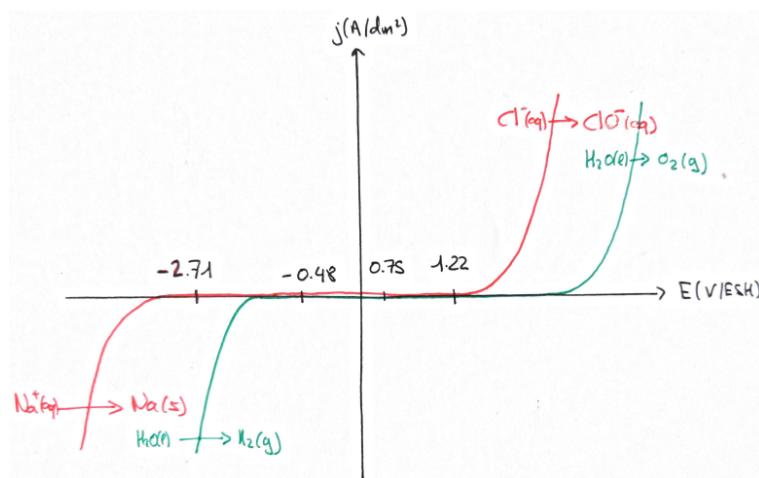
Réactions parasites à la cathode :

— Réduction du cation sodium :



Au vu de la valeur de rendement faradique, l'électrolyse a une bonne sélectivité. Ceci est du aux grandes surtensions des deux réactions ci-dessus aux électrodes de titane ainsi qu'à la difficulté thermodynamique de réduire le sodium ($E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{s})) = -2.71 \text{ V/ESH}$).

Q 7. On représente les branches exponentielles en prenant en compte les surtensions relative de chaque espèces :



On assimile :

- les pressions partielles sont prises par convention égales à 1 bar ;
- le pH fixé à 8, ce qui donne

$$E(\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})) = -2.71 \text{ V/ESH}$$

$$E(\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})) = -0.48 \text{ V/ESH}$$

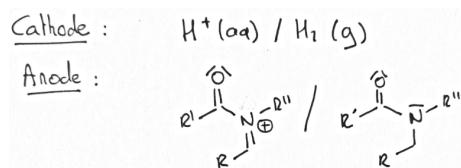
$$E(\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})) = 1.22 \text{ V/ESH}$$

$$E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 0.75 \text{ V/ESH}$$

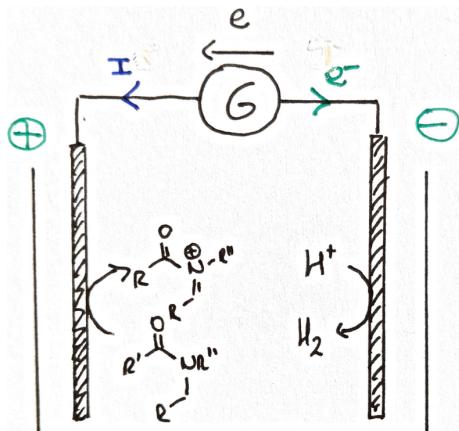
2 Utilisation de procédés électrochimiques en synthèse organique

2.1 Présentation de l'électrosynthèse organique

Q 8. L'équation de réaction est la suivante :



Les pôles de l'électrolyseur sont les suivants :

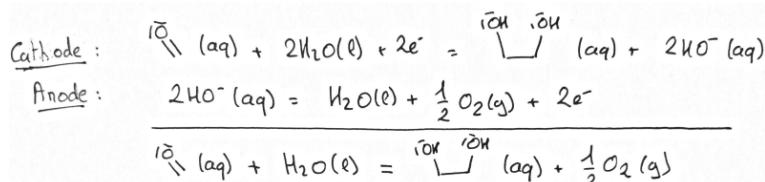


La cathode (resp. anode) est à droite (resp. gauche) et est le siège du processus de réduction (resp. d'oxydation). Si la cellule électrolytique est considérée comme un receveur électrique, la cathode reçoit (resp. cède) les électrons et est chargé \ominus (resp. \oplus).

Le principal argument qui peut être avancé est qu'en l'absence de réaction parasite à l'une des électrodes, le montage électrochimique s'économise la fabrication d'une *membrane*, d'un *diaphragme*, ..., pièces couteuses et complexes à élaborer dans un montage d'électrosynthèse.

L'absence de membrane/diaphragme/... permet de diminuer la différence de potentiel à appliquer en économisant un potentiel de jonction, en particulier en présence d'électrolyte cationique et anionique concentré, de conductivité similaire et élevé.

Q 9. On a aucune indication pour l'espèce produite à l'anode, on va considérer le couple d'oxydation de l'eau : $O_2(g)/H_2O(l)$

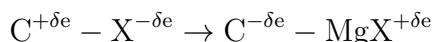


ATTENTION !

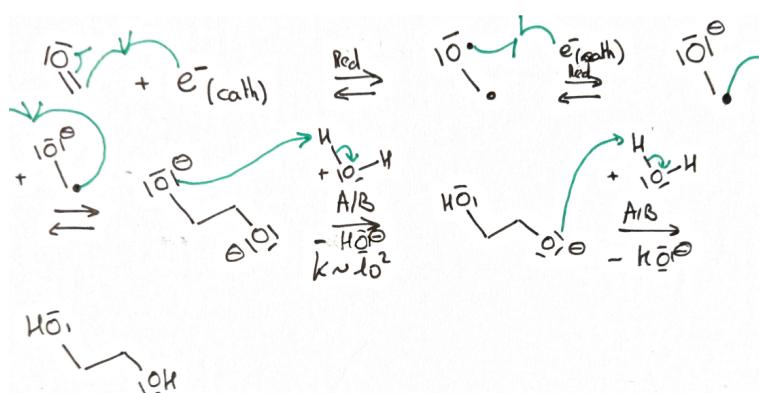
Le couple pourrait être l'oxydation du formaldéhyde en acide formique.

Q 10. L'*umpolung* correspond à l'inversion de la réactivité d'une chaîne, le plus souvent carbonée, par la modification provisoire d'une fonction chimique. Le plus souvent, l'*umpolung* consiste à faire passer un carbone d'un comportement *électrophile* à *nucléophile*.

L'un des premiers exemples donné dans la scolarité d'un étudiant est l'organomagnésien, qui permet d'inverser la polarisation d'une liaison halogénée :



Q 11. Proposition de mécanisme :



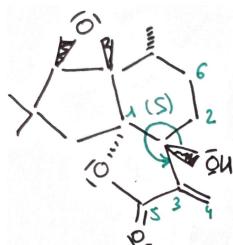
L'*umpolung* est dû à l'apparition d'espèces radicalaires, lesquelles présentent un caractère nucléophile au carbone (= *couplage radicalaire*).

ATTENTION !

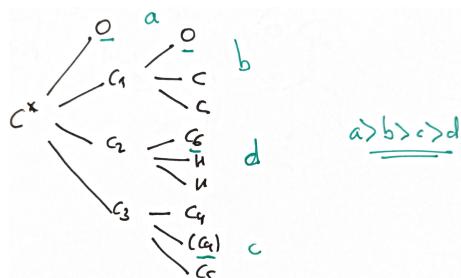
Privilégier les transferts monoélectroniques lors d'une réaction de réduction.

2.2 L'électrosynthèse en synthèse totale : synthèse de l'alliacol A

Q 12. Numérotation et ordre de priorité des substituants de (*) :



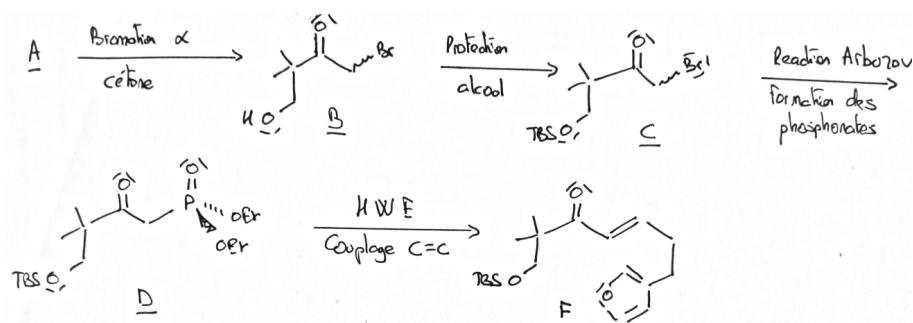
D'après les règles de Cahn-Ingold-Prelog, on a :



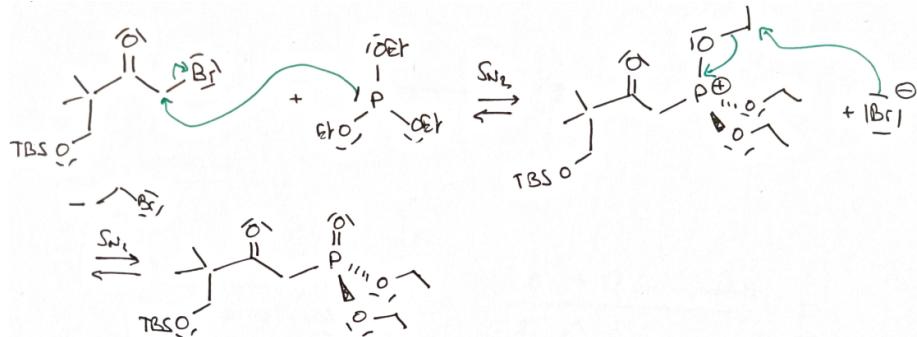
où ">" signifie « est prioritaire sur »

2.2.1 Synthèse de l'alliacol A racémique

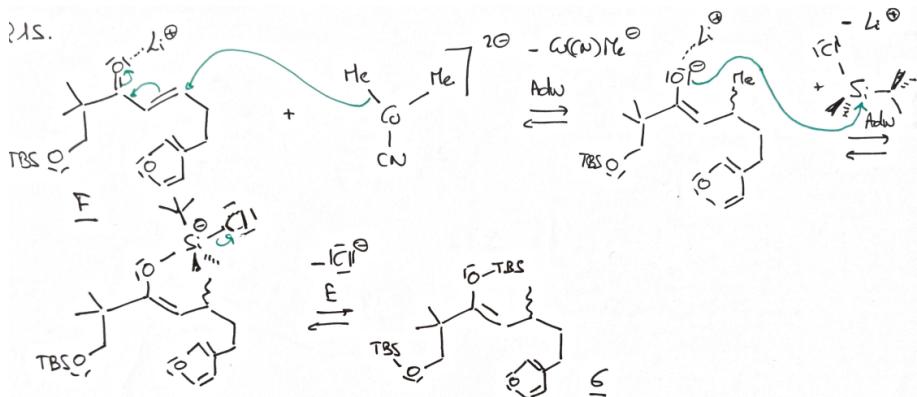
Q 13. Structures de B, C, D et F :



Q 14. Proposition de mécanisme :



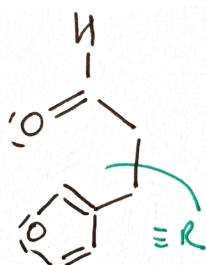
Q 15. Proposition de mécanisme :



Cette addition est appelée *addition de Michael*. Du point de vu de la régiosélectivité, le cuivre est un élément du bloc d qui rend le méthyle mou. Le méthyle va réagir préférentiellement sur le site mou : position 4 de l'α-énone.

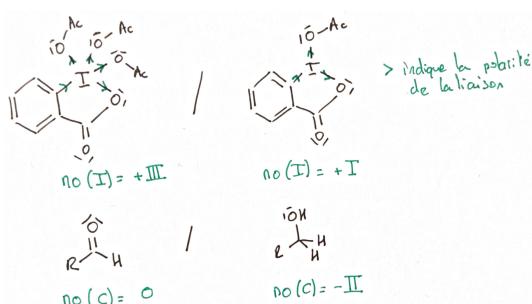
Aucun des substrats n'est chiral, aucune discussion de stéréosélectivité n'a lieu d'être : *le mélange obtenu est racémique*.

Q 16. Proposition de structure Q :



Le DMP est employé comme *agent oxydant* dans la réaction de *Dess-Martin* pour l'oxydation des alcools primaires en aldéhyde.

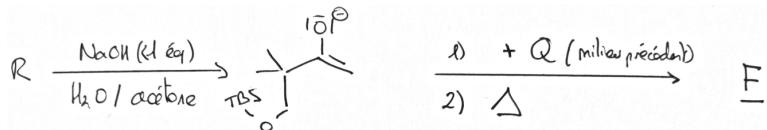
Les couples rédox mis en jeux sont les suivants :



On peut citer plusieurs avantages au réactif de Dess-Martin :

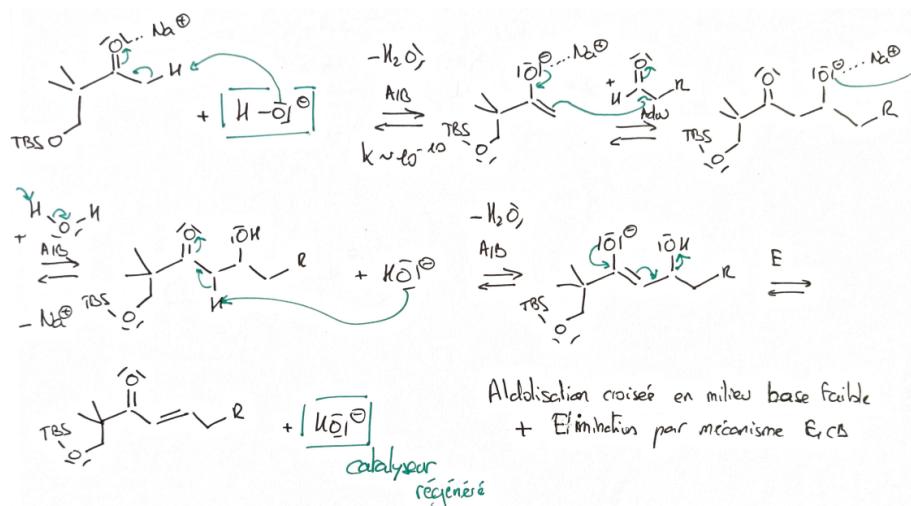
1. d'être soluble dans de nombreux solvants organiques (DCM, toluène, benzène, ...);
2. de pouvoir être traité simplement par une extraction liquide-liquide avec de l'hydrogénocarbonate de sodium;
3. d'être inodore.

Q 17. Proposition de conditions expérimentales :



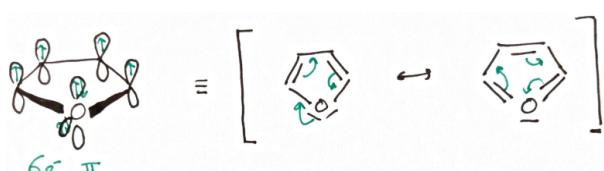
On propose la *formation d'un énolate sous contrôle thermodynamique* à l'aide de potasse en quantité catalytique. Par la suite, on réalise une condensation aldolique en milieu chauffer afin de former l' α -énone **F**.

Proposition de mécanisme :



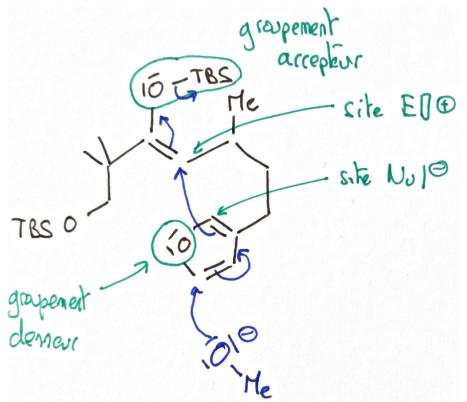
Q 18. La force motrice de la réaction de condensation est la formation d'une conjugaison $\pi/\sigma/\pi$, laquelle stabilise la forme α -énone. On peut proposer toutes les conditions opératoires permettant de favoriser une déshydratation : *catalyse acide* + chauffage (mécanisme type β -E₂) ou *catalyse basique* + chauffage (mécanisme type E₁ CB).

Q 19. D'après la règle de Hückel, le cycle de la molécule **G** est plan et présente $6e^- \pi$. Le cycle est *aromatique*.



L'énergie de résonance est plus faible que pour le benzène ($E_r = 66 \text{ kJ mol}^{-1} < E_r = 151 \text{ kJ mol}^{-1}$).

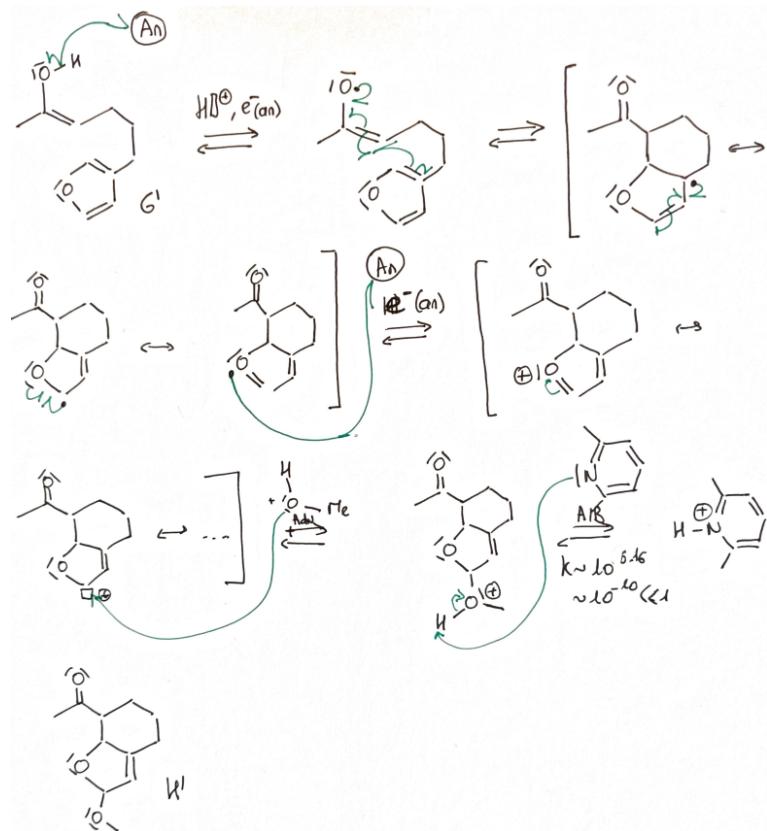
Q 20. On peut résumer l'ensemble des idées pour la réactivité d'intérêt comme suit :



Lors de la formation de la liaison C–C, on a indiqué E comme le centre électrophile et Nu comme le centre nucléophile. Les flèches n'indiquent pas un mécanisme mais le mouvement global des électrons sur l'ensemble du mécanisme.

Le procédé électrochimique permet d'oxyder de deux électrons la molécule G, facilitant l'addition de OMe.

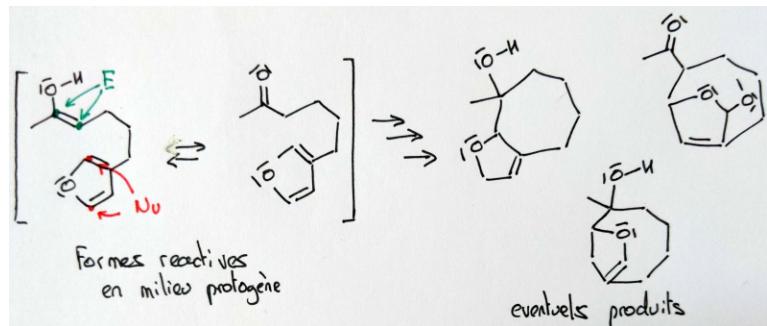
Q 21. Proposition de mécanisme :



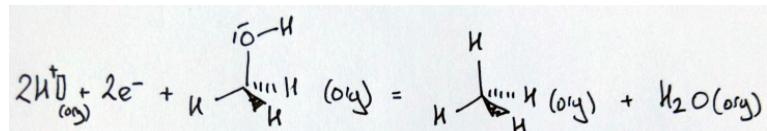
ATTENTION !

On pourrait proposer une autre séquence réactive avec un mécanisme limite complètement ionique [deux premières étapes seraient des transferts d'électrons monoélectroniques].

Q 22. La régiosélectivité de la cyclisation est principalement dûe à la formation d'un cycle à 6 C. Les autres régioisomères forment un cycle 7 C/8 C. Par exemple,



Q 23. À la cathode, on peut proposer une réaction électrochimique de réduction du méthanol en méthane.



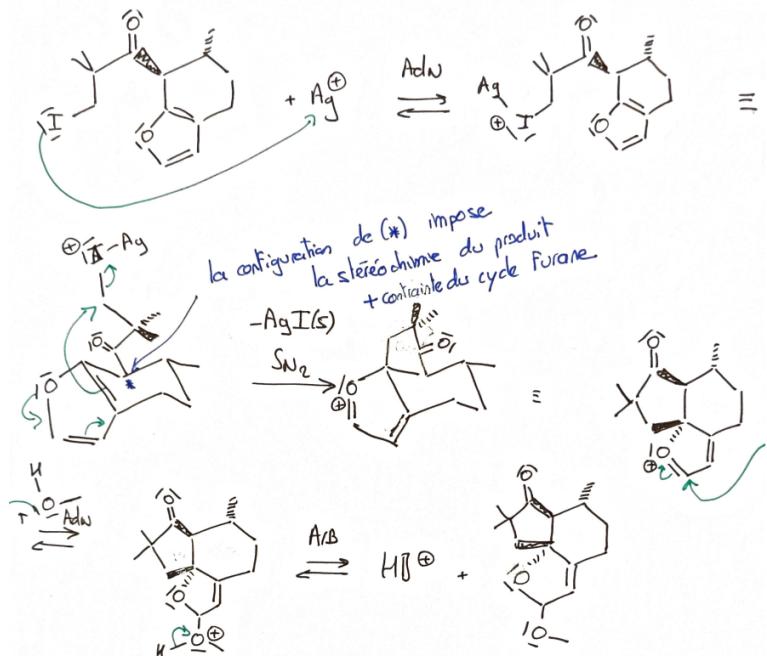
où *org* est le mélange Me—OH/CH₂Cl₂.

Q 24. Le mécanisme est évident si :

- on se souvient de l'affinité de l'iodure pour l'argent, formant AgI (précipite en milieu polaire) ;
- on se souvient que le cycle furane est aromatique.

On identifie alors immédiatement une addition électrophile aromatique (donc il faut un début de mécanisme analogue à l'alkylation de Friedel-Craft).

Proposition de mécanisme

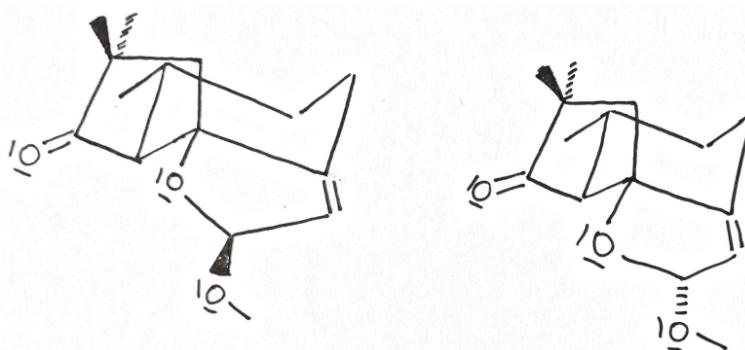


Les ions argent jouent le rôle d'activateur de l'électrophilie du C de la liaison C—I. La précipitation sous forme AgI(s) permet de limiter les phases de traitement à une simple filtration sur Büchner.

Q 25. L'annexe montre clairement que le cycle furane est bien moins stabilisé par aromaticité que d'autres cycles aromatiques équivalents (cf annexe).

De plus, le cycle est *fortement contraint* (cf mécanisme précédent). Sa stabilisation par aromaticité doit être bien moindre que pour le cycle furane équivalent. L'ajout de Ag^+ , combiné à ces effets, doit rendre la réaction spontannée.

Q 26. Proposition de structure K_1 et K_2



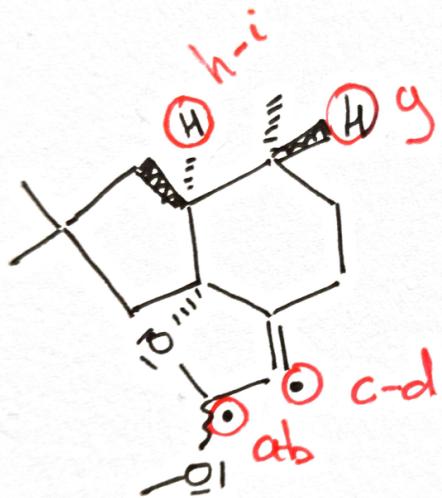
ATTENTION !

Erreur dans le sujet : absence de numérotation pour K . Vous ne pouvez pas dire qui est K_1 et K_2 . Le manque d'information précise sur les couplages ne permettra pas de les discriminer.

Q 27. On va commencer par négliger la stéréochimie et regarder quelques pics d'intérêt :

pic	Intégration	Signal couplé	Interprétation
a-b	1	c-d	lié à 2 -O
c-d	1	a-b	couplé a-b
e-f	3	-	
g	1	h-i	en α de C=O
h-i	1	g	couplé à h-i
j	5	-	
k-l	3	-	méthyle lié à une chaîne carbonée
m-n	3	-	méthyle lié à une chaîne carbonée
o	1	-	
p-q	3	p-q	méthyle lié à une chaîne carbonée
Total	22	-	-

permettant d'aboutir à cette interprétation :

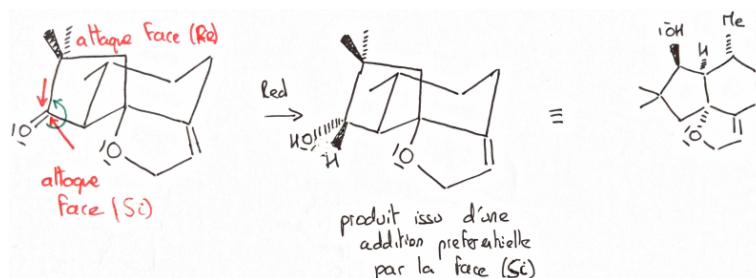


On peut utiliser les signaux **a-b** et **c-d** pour lire immédiatement la proportion relative en K_1 et K_2 comme étant environ 3/4 et 1/4.

L'absence d'information précise sur le couplage ne permet pas de distinguer les deux structures. Les signaux **h-i** nous donnent un couplage 3J de 14 Hz en accord avec la relation trans (= 180°) visible sur la courbe de Karplus en annexe.

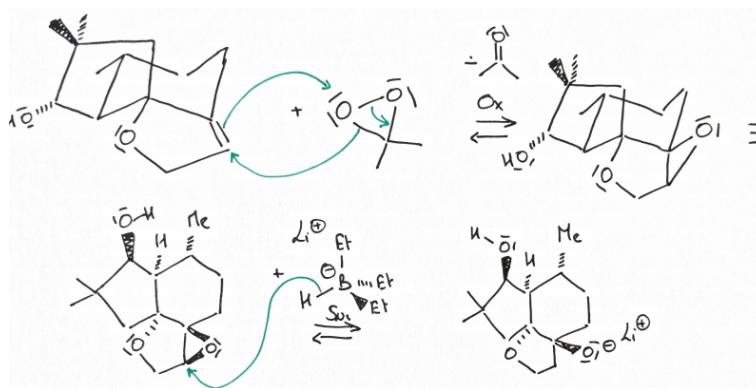
A vérifier si le concepteur du sujet attendait une analyse complète des signaux RMN ... JBB vote non.

Q 28. Le groupement méthyle empêche une addition par la face Re.



Comme représenté, l'addition par la face Si donne **L** [la réduction de l'étheroxyde O-Me n'est pas représenté].

Q 29. Proposition de mécanisme :

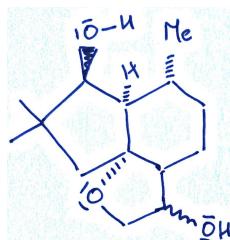


Le centre stéréogène en α de l'alcène détermine la face préférentielle d'époxydation. L'ouverture du cycle se fait en anti de la liaison C-O de l'époxyde.

ATTENTION !

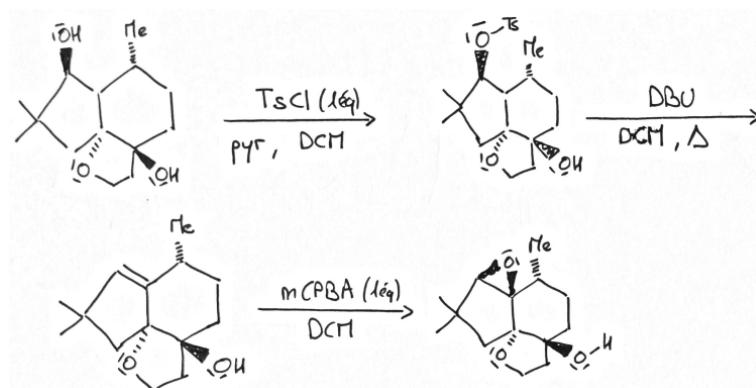
La protonation de l'alcool n'est pas représentée.

Q 30. Le produit obtenu correspond à une addition *anti-Markonikov*. En cas d'hydratation, l'autre régioisomère aurait été obtenu sans contrôle apparent de la stéréochimie.



Q 31. On doit proposer de conversion d'un alcool en alcène, puis utiliser un agent d'époxydation.

Proposition de séquence réactionnelle :



où DBU (=1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) est une base faible organique non nucléophile et TsCl (=chlorure de tosyle) est le chlorure de tosyle.

Q 32. L'alliacol est obtenu sous forme *racémique*. Aucune des étapes de synthèse ne présente d'inducteur de chiralité favorisant un *énanthiomère* par rapport à un autre.

2.2.2 Synthèse asymétrique de l'alliacol A

Q 33. Pour réaliser la synthèse asymétrique de l'alliacol, on doit employer un *ligand chiral* au complexe de cuivre.

Q 34. La polarimétrie est une technique mesurant la *déviation du plan de polarisation* par la matière. Dans les molécules organiques, la présence d'une *asymétrie* (ponctuelle, axiale, planaire) permet la déviation du plan de polarisation préférentiellement dans le sens horaire ou anti-horaire.

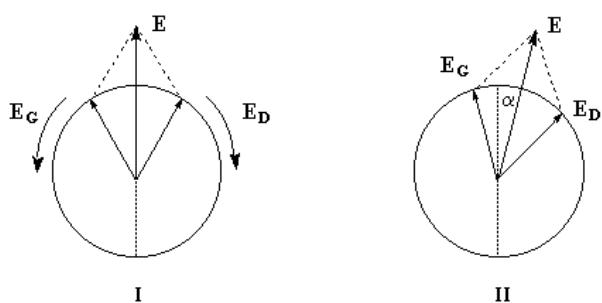


FIGURE 1 – Représentation d'une rotation dextre du plan de polarisation [d'après site CPGE de Fénélon, Chiralité et activité optique].

Lorsque le plan est dévié préférentiellement dans le *sens horaire* (resp. *anti-horaire*), on dit que la déviation est *dextrogyre* (resp. *lévogyre*).

Les chimistes utilisent un *polarimètre de Laurent* (sur le principe, il s'agit d'une mise en série : source lumineuse-polariseur-solution-analyseur) permettant la mesure de la déviation du plan de polarisation.

L'emploi de la loi de Biot permet de lier la déviation angulaire du plan de polarisation α aux concentrations des solutés $\{c_i\}$ optiquement actifs :

$$\alpha = \sum_i l [\alpha_i]_T^\lambda c_i \quad [^\circ]$$

où $l[\text{dm}]$ est le chemin optique du rayonnement monochoromatique dans l'échantillon, assimilé à la longueur de la cuve ; $[\alpha_i]_T^\lambda [^\circ \text{L g}^{-1} \text{dm}^{-1}]$ est le pouvoir rotatoire spécifique à une température T , une longueur d'onde λ et dans un solvant donné ; $c_i[\text{g L}^{-1}]$ est la concentration massique de l'espèce chirale i.

Par définition, l'excès énantiomérique est défini comme :

$$ee = \left| \frac{c_+ - c_-}{c_+ + c_-} \right| \quad (1)$$

En supposant que la *loi de Biot* soit applicable,

$$\alpha = [\alpha_+] lc_+ + [\alpha_-] lc_- \quad (2)$$

$$= [\alpha_+] l(c_+ - c_-) \quad [\alpha_+] = -[\alpha_-] \quad (3)$$

Or on sait que l'alliacol est énantiomériquement pur :

$$\alpha_+ = [\alpha_+] lc \quad (4)$$

avec $c = c_+ + c_-$

D'où on tire immédiatement à partir de 3 et 4 :

$$\alpha = \alpha_+ \frac{c_+ - c_-}{c} \quad (5)$$

On peut alors faire le lien entre l'excès énantiométrique et les mesures de polarimétrie :

$$ee = \left| \frac{\alpha}{\alpha_+} \right| \quad (6)$$

A.N. :

$$ee \approx 94.1 \%$$

ATTENTION !

Il y a un problème de notation dans le sujet : $[\alpha] = \alpha$.

Q 35. Pour synthétiser l'autre énantiomère (le naturel), le *R-(+)-monophos* devrait être utilisé dans la réaction de Michæl.

3 Procédé industriel d'électrosynthèse organique : synthèse de l'adiponitrile

3.1 Hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile en adiponitrile

3.1.1 Purification préalable de l'acrylonitrile

Q 36. Un mélange est dit idéal lorsque les activités de ses constituants ne dépendent que de leurs quantités. Dans différentes conventions courantes, cela se traduit par :

Fraction molaire :

$$a_i = x_i \quad [\emptyset]$$

Concentration molaire :

$$a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \quad [\emptyset]$$

où c° est la concentration standard en mol L⁻¹.

Molalité :

$$a_i = \frac{m_i}{m^\circ} \quad [\emptyset]$$

où m° est la molalité standard en mol kg⁻¹ (mole de soluté par kilogramme de solvant).

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, cela se traduit par :

« Pour toute composition, le mélange obéit la loi de Raoult »

ATTENTION !

La définition se basant sur les activités est celle formulée par IUPAC.

Vous pouvez donner une autre définition au concours :

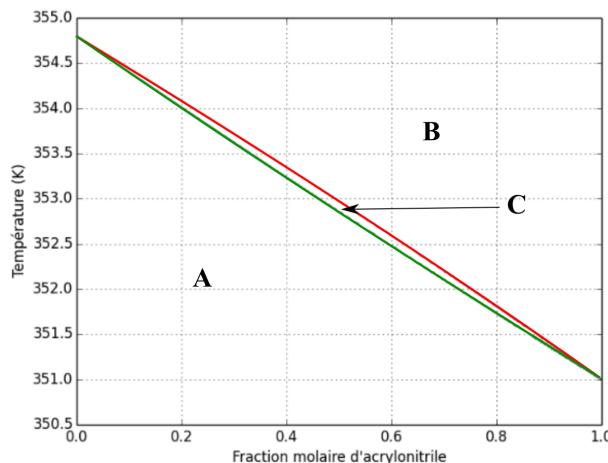
« Un mélange est dit idéal si, lors du processus de mélange à P, T constant, n_A moles d'un corps pur A avec n_B moles d'un corps pur B, il n'y a pas de variation d'enthalpie du système [transformation isenthalpique], c'est-à-dire :

$$\begin{aligned}\Delta H &= (n_A + n_B)H_{m,AB} - n_AH_{m,A} - n_BH_{m,B} \\ &= 0 \quad (\text{idéralité})\end{aligned}$$

où $H_{m,X}$ est l'enthalpie molaire de la phase X.

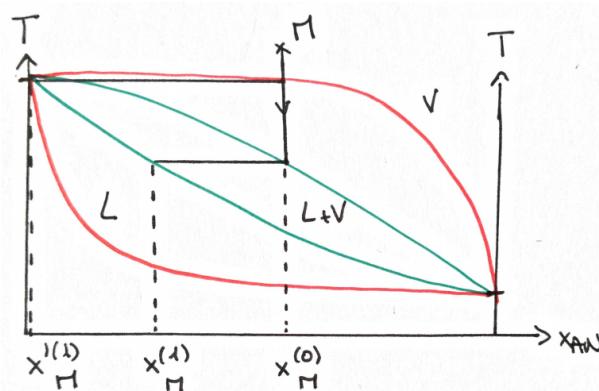
Ceci n'a lieu que si microscopiquement, les interactions A-A et les interactions B-B sont équivalentes aux interactions A-B. »

Q 37. On peut représenter les différents domaines sur la figure du sujet (acrylonitrile : C₃H₃N, acétronitrile : C₂H₃N) :



- A :** $(C_3H_3N + C_2H_3N)(l)$
B : $(C_3H_3N + C_2H_3N)(g)$
C : $(C_3H_3N + C_2H_3N)(l) + (C_3H_3N + C_2H_3N)(g)$
 — Courbe de rosée
 — Courbe d'ébullition
 où (X_1, X_2) signifie mélange homogène de X_1 et X_2 .

Une distillation est optimale si elle permet de séparer les deux composés en un unique cycle évaporation + condensation. Le très fort rapprochement des deux courbes montre que l'on est très loin du cas optimal (ce qui est dû aux températures d'ébullition de corps purs extrêmement proche).



La courbe rouge présente une bien meilleure séparabilité des composants.
où x' indique les valeurs pour — et x indique les valeurs pour —.

Q 38. Calcul des masses molaires :

$$M(H_2O) \approx 18 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(C_3H_3N) \approx 53 \text{ g mol}^{-1}$$

Calcul des fractions massiques : On calcule les fractions massiques totales afin de savoir dans quel domaine on se trouve.

$$\begin{aligned} w(H_2O) &= \frac{m(H_2O)}{m(C_3H_3N) + m(H_2O)} \\ &= \frac{M(H_2O)n(H_2O)}{M(C_3H_3N)n(C_3H_3N) + M(H_2O)n(H_2O)} \\ &= \frac{M(H_2O)(1 - x(C_3H_3N))}{M(C_3H_3N)x(C_3H_3N) + M(H_2O)(1 - x(C_3H_3N))} \end{aligned}$$

A.N. :

$$\begin{aligned} w(H_2O) &\approx \frac{18 \cdot 0.1}{18 \cdot 0.1 + 53 \cdot 0.9} \\ &\approx 0.037 (3.7\%) \end{aligned}$$

d'où $w(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}) = 96.3 \%$

ATTENTION !

À partir de là, les solubilités dans une phase X en % seront définies de cette manière :

$$w^X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m^{(X)}(\text{H}_2\text{O})}{m^{(X)}(\text{H}_2\text{O}) + m^{(X)}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})}$$

c'est-à-dire la masse d'eau qu'une phase X peut contenir rapportée à la masse totale de la phase X.

On peut faire de même pour AN.

La figure 4 nous indique que l'eau a une solubilité de 3.1 % en dessous de la fraction massique totale 3.7 %. On a *deux phases liquides*.

La figure 4 nous donne les informations sur les courbes de démixion. Les deux liquides sont

- la solubilité de AN dans le mélange AN-eau, noté L_1 , enrichi en eau. La courbe donnée est $w^{L_1}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})$.
- la solubilité de H₂O dans le mélange AN-eau, noté L_2 , enrichi en AN. La courbe donnée est $w^{L_2}(\text{H}_2\text{O})$.

Application du théorème des moments sur la Fig. 4

On peut appliquer le théorème des moments pour déterminer la fraction en phase L1 et en phase L2. On lit immédiatement pour 20 °C :

$$\begin{aligned} w^{L_1}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}) &\approx 7.2 \% \\ w^{L_2}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}) &\approx 96.9 \% \end{aligned}$$

Le théorème des moments nous donne :

$$w^{L_2} = \frac{w(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}) - w^{L_1}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})}{w^{L_2}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}) - w^{L_1}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})}$$

A.N. :

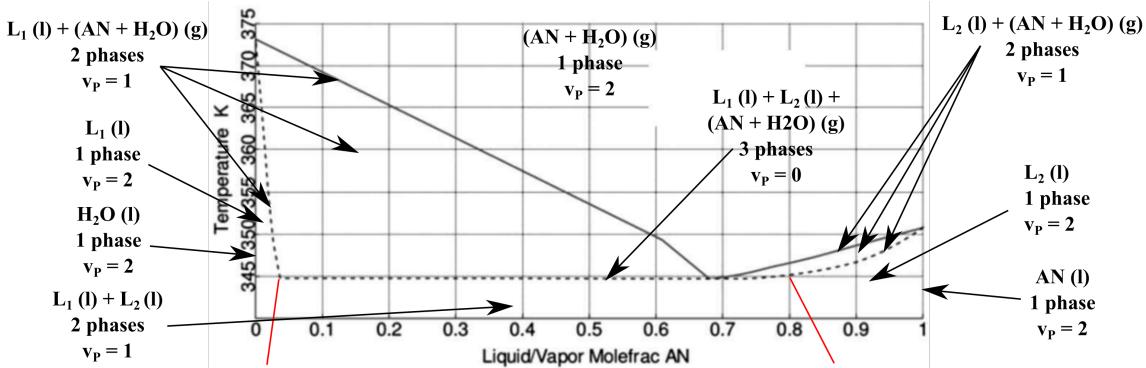
$$\begin{aligned} w^{L_2} &\approx \frac{0.963 - 0.072}{0.969 - 0.072} \\ &\approx 0.882 [88.2 \%] \\ w^{L_1} &\approx 0.178 [17.8 \%] \end{aligned}$$

Bilan On peut donner un tableau de composition massique du milieu biphasique :

Phase	w^X	$w^X(\text{H}_2\text{O})$	$w^X(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})$
$X = L_1$	17.8 %	82.8 %	7.2 %
$X = L_2$	88.2 %	3.1 %	96.9 %

Q 39. On a affaire à un *diagramme binaire LV où les deux espèces sont partiellement miscibles*. On doit rajouter les branches sous la ligne triphasique ($\textcolor{red}{—}$ indiqué en trait rouge) à l'aide de la figure 4 du sujets.

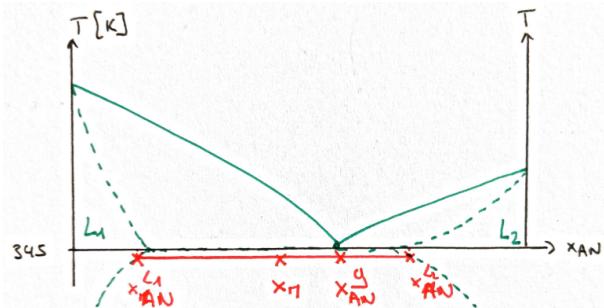
On peut qualitativement représenter les domaines, dont la taille augmente avec la température jusqu'au niveau du plateau triphasique en ajoutant les phases et les variances particulières (P fixe) :



Q 40. À la ligne triphasique, on a la première bulle de vapeur qui apparaît dans le mélange 1 :1. Les phases en présence seront : $L_1(l) + L_2(l) + (C_3H_3N + H_2O)(g)$.

À partir du diagramme binaire, on peut lire la composition des phases en présence :

phase	C_3H_3N	H_2O
L_1	4 %	96 %
L_2	80 %	20 %
g	32 %	68 %



On ne peut pas appliquer le théorème des moments sur la ligne triphasique (3 phases!). Si on néglige la quantité de gaz, le raisonnement peut-être poussé comme à la Q.37.

3.1.2 Étude thermodynamique et cinétique de l'hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile au laboratoire

Q 41. On est dans un mélange M acrylonitrile-eau, à priori si en proportion stœchiométrique 2 :1, cela donnerait $x_{AN}(M) = 66 \%$.

Dans ce régime, la température maximale à laquelle on peut travailler serait autour de 345 K : température du plateau triphasique.

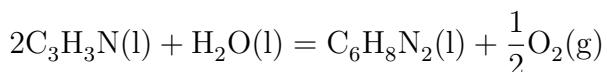
Q 42. Une émulsion est une suspension colloïdale d'un liquide (*phase dispersée*) dans un autre liquide (*phase dispersante*).

Dans le cas de cette réaction, L_1 est la phase dispersante et L_2 la phase dispersée. D'après la Fig. 4, l'émulsion résultante est composée de gouttes composées de 94 % d'AN dispersé dans un liquide composé de 8.5 % d'AN.

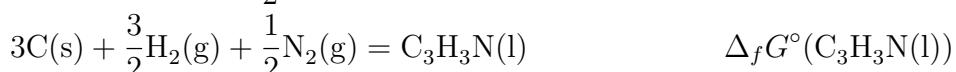
ATTENTION !

On néglige les effets des tensioactifs présents en solution qui pourrait modifier la solubilité.

Q 43. Équation de réaction :



On cherche la bonne combinaison d'équation de réaction de formation :



On voit immédiatement que :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2(l)) - 2\Delta_f G^\circ(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}(l)) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) \quad (7)$$

A.N. :

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &\approx 253 - (-237) - 2 \cdot 191 \\ &= 108 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

On peut estimer dans les conditions standard et pour un processus réversible, la différence de potentiel électrique minimale à appliquer est :

$$e^\circ(T) = \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F}$$

A.N. :

$$e^\circ(298 \text{ K}) \approx \frac{108 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} \approx 0.56 \text{ V}$$

Q 44. Montage à 3 électrodes :

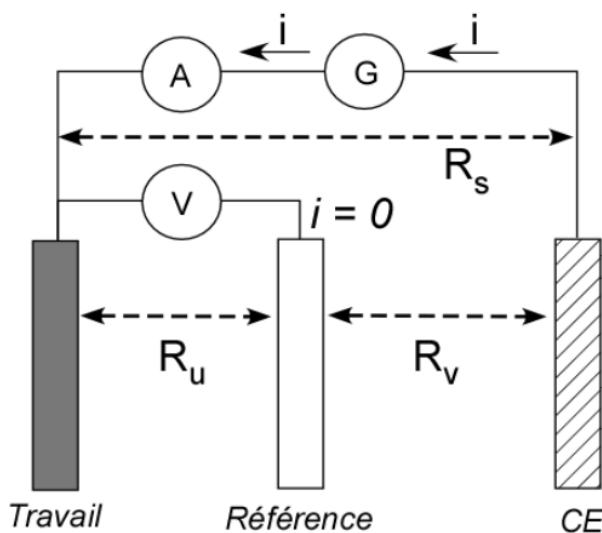


FIGURE 2 – Montage à 3 électrodes [d'après le cours FL de l'agrégation d'Ulm].

Un montage à 3 électrodes est composé d' ...

- ... une **électrode de travail** où se déroule le processus rédox d'intérêt,
- ... une **électrode de référence** servant de valeur de référence au potentiel électrochimique, dont la mesure entre l'électrode de travail et de référence permet d'acquisition de la différence de potentiel dans la cellule,
- ... une **contre-électrode** permettant la réduction du deuxième couple rédox, d'où la circulation d'électron entre l'électrode de travail et la CE.

Le *potentiostat* permet l'application d'un *courant* et d'un *potentiel*.

Q 45. À l'électrode de cadmium, il y a réduction de l'eau en dihydrogène :



Q 46. On peut lire directement la *tension cathodique* E_m pour une valeur de courant fixe ($j = -0.005 \text{ A cm}^{-2}$) dans les deux conditions opératoires :

$$\begin{aligned}E_m(\text{aTBA}) &\approx -2.20 \text{ V/ECS} \\ E_m(\text{sTBA}) &\approx -1.95 \text{ V/ECS}\end{aligned}$$

On peut faire le lien entre *surtension cathodique* η_c , *tension mesurée* E_m , *tension thermodynamique* $E(\text{H}^+/\text{H}_2\text{(g)})$:

$$\eta_c = E_m - (E(\text{H}^+/\text{H}_2\text{(g)}) - E_{ref}) \quad [\text{V/ECS}]$$

avec $E(\text{H}^+/\text{H}_2\text{(g)}) = -0.06pH \quad [\text{V/ESH}]$ à 298 K

A.N. :

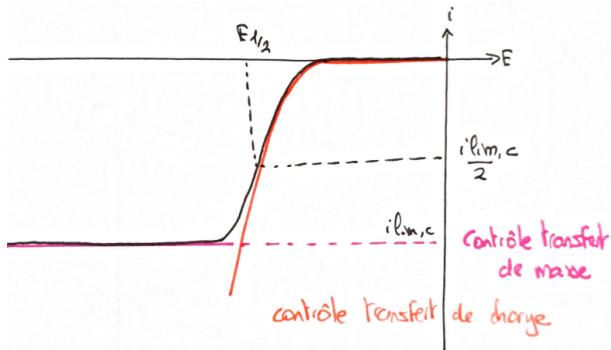
$$\begin{aligned}\eta_c &= E_m - (-0.06 \cdot 8 - 0.24) \\ \eta_c &= E_m + 0.72\end{aligned}$$

On peut dresser le bilan suivant :

Part	E_m [V/ECS]	$\eta_c(j = -0.005 \text{ A cm}^{-1})$ [V/ECS]
avec TBA	-2.20	-1.48
sans TBA	-1.95	-1.23

Q 47. L'adsorption du TBA sur l'électrode a pour effet de rendre la surface de celle-ci hydrophobe, ce qui rend l'adsorption de l'eau à l'interface difficile. En compliquant le transfert d'électron, cela augmente la surtension de l'eau à l'interface.

Q 48. Pour comprendre l'allure d'une courbe i-E en électrochimie, il faut prendre en compte plusieurs paramètres. À potentiel E petit devant $E_{1/2}$, la cinétique électrochimique est gouvernée par l'énergie d'activation du transfert d'électron. L'allure attendue dans ce régime est un début de branche exponentiel. À potentiel E grand devant $E_{1/2}$, la cinétique électrochimique est gouvernée par le transport diffusif.



La présence d'une microélectrode de plomb de géométrie cylindrique permet l'établissement rapide de la couche diffusif "statique", ce qui explique le plateau observé dans les courbes i-E. Le courant limite est défini par la géométrie de l'électrode (rayon r_0), la nature de l'espèce réactive et du solvant D et sa concentration en solution C^* .

$$i_{lim} = \pm 4Fr_0DC^* \quad (8)$$

Q 49. À -2 V/ECS, le courant limite se comporte de manière linéaire avec la concentration en solution. A ce potentiel, le plateau de réduction après le transfert du premier électron vers l'acrylonitrile. Le plateau n'est pas très apparent à cause de la présence du transfert du deuxième électron.

Le modèle d'équation 8 est vérifié et validé permettant d'établir le coefficient de diffusion de l'acrylonitrile :

$$4Fr_0D = 0.0075 \text{ A cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

A.N. :

$$D = \frac{0.0075}{4 \cdot 96500 \cdot 20 \cdot 10^{-4}} \\ \approx 9.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Q 50. Pas de solution trouvée

3.1.3 Hydrodimérisation en continu dans une cellule industrielle

Q 51. Un système physique est dit en *régime permanent* si et seulement si son comportement temporel est établi. Ce terme s'oppose à *régime transitoire*.

En général, il existe un temps caractéristique après lequel le système se trouve dans ce régime. L'exemple typique est le *RLC en régime forcé amorti*.

ATTENTION !

Un régime permanent peut dépendre du temps. Si celui-ci est indépendant du temps, on dit que le régime est stationnaire.

régime permanent ($t > \tau$) + indépendance du temps \implies régime stationnaire

Q 52. L'électrolyte support a pour rôle d'empêcher que le processus de transport à l'interface soit régi par la migration.

LA MINUTE TECHNIQUE : NOMBRE DE TRANSPORT

Le nombre de transport d'un ion i est défini comme la fraction du courant total transporté par cet ion.

$$t_i = \frac{I_i}{I_i + \sum_{l \neq i} I_l}$$

où i indique l'espèce électroactive et l est l'électrolyte support. Intrinsèquement, plus l'électrolyte est concentré, moins l'espèce électroactive participe à la conductivité de la solution.

Q 53. On pose immédiatement les hypothèses suivantes pour faciliter notre étude :

— la couche de diffusion est de taille infinitésimale par rapport à la section du réacteur, c'est-à-dire :

$$\sqrt{\frac{V}{Ll}} \gg \delta$$

— On considère que l'électrode agit comme un puit à AN, de flux cathodique $\delta\Phi_c$ décrit par le *modèle de Nernst* dans chaque tranche élémentaire $[z, z + \delta z]$

$$\begin{aligned}\delta\Phi_c(z) &= j_c(z)l\delta z \\ &= \underbrace{\frac{D}{\delta}}_{k_m} [c_{AN}^{el}(z) - c_{AN}(z)] l\delta z \quad [\text{mol s}^{-1}]\end{aligned}$$

— La réduction est totale, c'est-à-dire :

$$\forall z, \quad c_{AN}^{el}(z) \sim 0$$

ce qui a pour conséquence :

$$\delta\Phi_c(z) = -k_m c_{AN}(z)l\delta z$$

On fait un bilan élémentaire des entrées (e), sorties (s) et puits (c) en AN pour une tranche élémentaire $[z, z + \delta z]$:

$$\delta\Phi_e(z) + \delta\Phi_s(z) + \delta\Phi_c(z) = 0$$

On a immédiatement :

$$\begin{aligned}[\Phi_{AN}(z) - \Phi_{AN}(z + dz)] &= k_m c_{AN}(z)l\delta z \\ \frac{d\Phi_{AN}}{dz}(z) &= -k_m c_{AN}(z)l\end{aligned}$$

Q 54. Dans le réacteur piston, on a un débit volumique constant mais un gradient longitudinal en concentration, c'est-à-dire :

$$\Phi_{AN}(z) = Qc_{AN}(z)$$

ce qui permet de retrouver l'équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficient constant du sujet :

$$\frac{dc_{AN}}{dz}(z) = -\frac{k_m l}{Q} c_{AN}(z) \quad (9)$$

(10)

On peut la résoudre en prenant pour condition initiale que la concentration introduite est connue : $c_{AN}(0)$.

$$c_{AN}(z) = c_{AN}(0)e^{-\frac{k_m l}{Q}z} \quad (11)$$

Q 55. Le taux de conversion mesure le rapport suivant :

$$X_s = \frac{\text{quantité de réactif transformé}}{\text{quantité d'espèces introduit}}$$

ceci se traduit en terme de concentration par :

$$X_s = \frac{c_{AN}(z=0) - c_{AN}(z=L)}{c_{AN}(z=0)}$$

En utilisant la relation 11 :

$$X_s = 1 - e^{-\frac{k_m l}{Q}L} \quad (12)$$

Q 56. En inversant la relation 12, on a :

$$\frac{1}{Q} = -\frac{1}{k_m l L} \ln(1 - X_s)$$

En utilisant la définition de l'énoncé :

$$\tau = -\frac{V}{k_m A} \ln(1 - X_s)$$

où A est une surface définie par le produit $l \cdot L$

Q 57. On doit évaluer la relation suivante :

$$\tau = -\frac{V\delta}{D_{AN}A} \ln(1 - X_s) \quad [\text{s}]$$

A.N. :

$$\begin{aligned} \tau &= -\frac{2 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} \ln(1 - X_s) \\ &= -20 \ln 1 - X_s \end{aligned}$$

On regroupe les résultats dans un tableau :

$X_s [\%]$	10	90
$\tau [\text{s}]$	2.1	46.0

Q 58. Le *réacteur parfaitement agité continu* (RPAC) s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- réaction chimique idéalement agitée ;
- composition du réacteur est homogène et constante au cours du temps.

Par conséquent, la concentration de sortie en réactif est donnée par la concentration de réactif dans le réacteur.

Q 59. Dans ce cas là, on refait un bilan des flux sur tout le réacteur, ce qui se traduit par :

$$\begin{aligned} [\Phi_{AN}(0) - \Phi_{AN}(L)] - k_m c_{AN}(L) l L &= 0 \\ Q [c_{AN}(0) - c_{AN}(L)] - k_m c_{AN}(L) l L &= 0 \end{aligned}$$

On trouve immédiatement le taux de conversion :

$$\begin{aligned} \frac{X_s(\text{RPAC})}{1 - X_s(\text{RPAC})} &= \frac{c_{AN}(z=0) - c_{AN}(z=L)}{c_{AN}(z=0)} \\ &= \frac{k_m l L}{Q} \end{aligned}$$

soit en terme de temps de passage $\tau(\text{RPAC})$:

$$\tau(\text{RPAC}) = \frac{\delta}{D_{AN}} \frac{V}{A} \frac{X_s(\text{RPAC})}{1 - X_s(\text{RPAC})}$$

A.N. : On a le même préfacteur, seul la dépendance en X_s a changé :

$$\tau(\text{RPAC}) = 20 \frac{X_s(\text{RPAC})}{1 - X_s(\text{RPAC})} \quad [\text{s}]$$

$X_s [\%]$	10	90
$\tau [s]$	2.22	180

Q 60. On peut comparer les temps de passage entre les deux réacteurs :

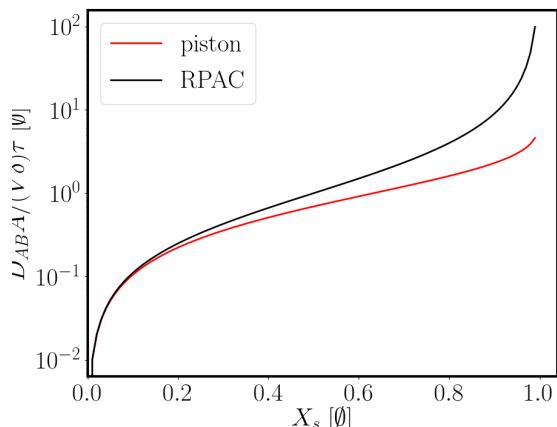


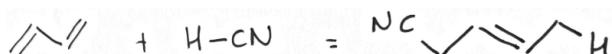
FIGURE 3 – Comparaison des temps de passage pour différents taux de dissociation.

On observe que pour un même temps de passage, la conversion est bien plus meilleure dans un réacteur piston. Physiquement, un réacteur piston est la mise en série de multiples RPAC par tranche élémentaire, ce qui permet d'obtenir de bien meilleurs taux de conversion.

3.2 Autre voie de synthèse de l'adiponitrile : l'hydrocyanation du butadiène

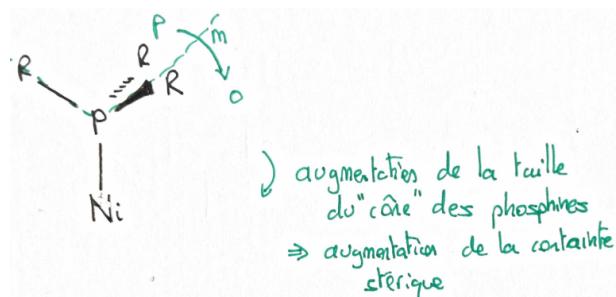
Q 61. On fait un bilan de matière sur les espèces entrants et sortants du cycle.

Équation de réaction :



Le tétraskis de nickel (0) NiL_4 n'est pas l'espèce réactive dans le cycle. On parlera plutôt de précurseur au catalyseur.

Q 62. Les effets sont d'ordre stérique puisque les substituants sur le phosphore sont "équivalents" du point de vu électronique.



Le ligand $\text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{tolyl})_3$ est stériquement "plus gros" que le ligand $\text{P}(\text{O}-\text{p}-\text{tolyl})_3$, ce qui facilite la perte d'un des ligands du complexe plan carré.

L'analyse des effets stériques dans les ligands phosphines est largement documentée.

L'angle de Tolman est interprétation géométrique simple de l'effet des chaînes alkyles sur l'encombrement des phosphines. Le montage de gauche représente le dispositif de mesure présenté par Tolman, dans établissement des angles ; et à droite, la définition du cône sur lequel l'angle d'intérêt est présenté :

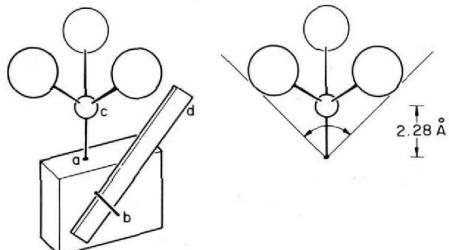


FIGURE 4 – Interprétation géométrique de Tolman [tiré de Steric and Electronic Effects in Olefin Hydrocyanation at Du Pont, C. A. Tolman, JCE, Vol. 63, n°3, Mars 1983].

La valeur de 2.28 Å indique la distance entre le centre du Ni et le centre du P mesuré expérimentalement par DRX après cristallisation.

Dans le cas de notre étude, les angles de Tolmann sont données par :

L	P(O-o-tolyl) ₃	P(O-p-tolyl) ₃
K	10 ⁸	1
°	141	128

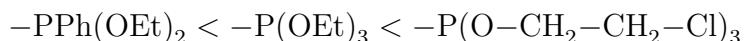
Il existe une bonne corrélation entre cette interprétation géométrique et les études de K_1 .

Q 63. L'affaiblissement de la liaison C≡N est due à une forte rétrodonation du métal vers le ligand. On peut représenter cette rétrodonation dans un formalisme de Lewis par un métal cédant son surplus d'électron d vers le ligand :

Au vu des structures de résonnances et en s'appuyant sur la *loi de Hooke*, on a :

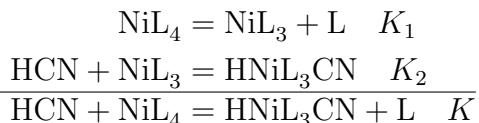
$$\text{force de la liaison diminue} \implies k \text{ diminue} \implies \sigma_{CN} \text{ diminue}$$

On peut immédiatement classer les ligands du tableau comme suit :



où ">" signifie que « a une liaison plus forte que ».

Q 64. Équilibres chimiques :

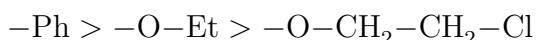


Par combinaison des équilibres chimiques, on en déduit :

$$K = K_1 K_2$$

Q 65. Les trois premiers ligands doivent des "tailles" relativement similaires. Ils ne peuvent y avoir de dissociation favorisée par la gène stérique générée entre ligands.

Q 66. On peut classer par caractère donneur vis-à-vis du métal :



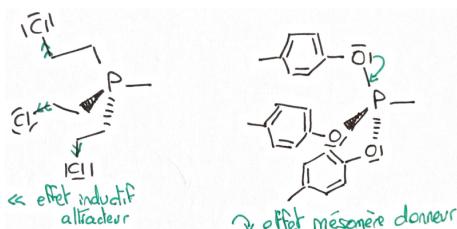
où ">" signifie : « est plus donneur que ».

Par conséquent, K_2 évolue dans le même sens que la série précédente. On peut s'attendre à avoir un équilibre fortement favoriser par une *stabilisation du complexe produit* par une meilleure *rétrodonation du métal vers CN* :



La figure ci-dessus donne une interprétation type Lewis à l'affaiblissement de la liaison $-C\equiv N$.

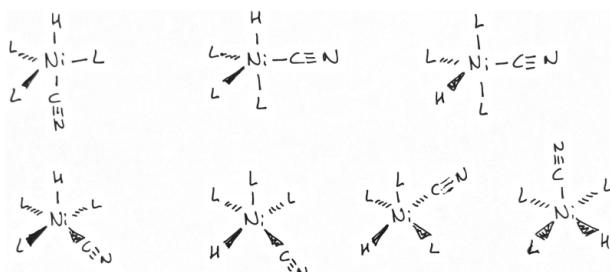
Q 67. Même chose que précédemment sauf que l'effet est amplifié par le système conjugué, fortement mésomère donneur :



Cet effet agit sur le K_2 . À cela s'ajoute la meilleur dissociation (K_1 augmente) provoquée par l'emboîtement stérique. Les deux effets sont en *synergie*.

Q 68. Un industriel cherchera à maximiser le turn-over number, grandeur mesurant l'efficacité d'un catalyseur, laquelle est intimement liée à l'activité catalytique. Le ligand $-P-(O-o-tolyl)_3$ est celui donnant au complexe les meilleures performances catalytiques.

Q 69. On peut représenter 7 isomères :



Q 70. On observe un quadruplet 1 :3 :3 :1 au couplage $^1H - ^{31}P$. Cela signifie que les ^{31}P sont équivalentes. Une seule structure répond à ce critère :

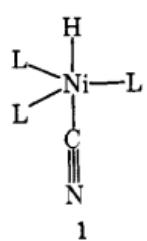


FIGURE 5 – Structure compatible avec le quadruplet [tiré de JACS, 1976, 98(8), 2156-2160]

Q 71. On a coalescence des signaux due aux échanges chimiques, étape où la vitesse de réaction augmente avec la température.

Comprendre l'échange chimique est relativement simple. Considérons un équilibre chimique simple (ex : échange de deux conformères) :



de constante cinétique au premier ordre $k = \frac{1}{\tau}$

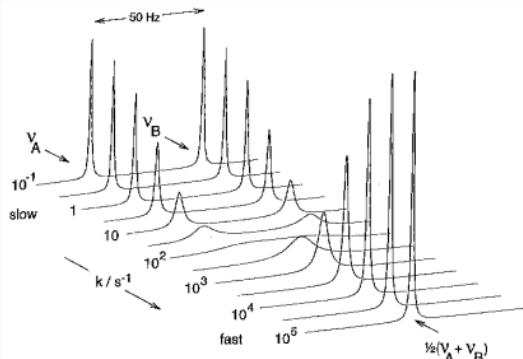


FIGURE 6 – Effet des échanges chimiques sur deux couplages [tiré de Nuclear Magnetic Resonance, P.J.Hore, OCP]

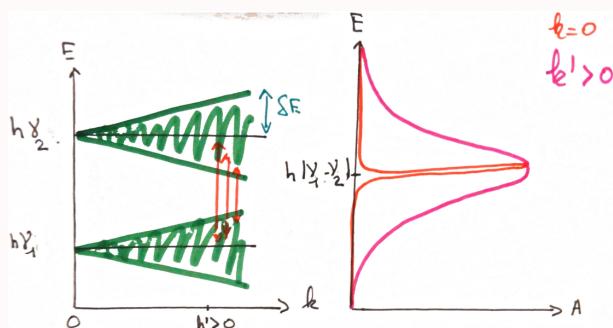
On peut définir deux régimes limites, caractérisé par deux fréquences de Larmor $\nu_{0,a/b}$: **Échange lent** est caractérisé par deux pics distincts. C'est le régime dans lequel :

$$k \ll |\nu_{0,a} - \nu_{0,b}|$$

L'élargissement inhomogène du pic augmente lorsque la vitesse de réaction diminue qui affecte la durée de vie des états de spins par le biais du principe d'incertitude d'Henseiberg :

$$\tau \delta E \sim \hbar \implies \delta E \sim \hbar k$$

On peut représenter cet élargissement par une simple interprétation (type "spectroscopie d'absorption") entre les deux états de spins A/B pour différents échanges k :



où les transitions possible à une valeur de $k > 0$ sont représentées en \longleftrightarrow .

Échange rapide est caractérisé par un unique pic de fréquence :

$$\bar{\nu}_0 = \frac{\nu_{0,a} + \nu_{0,b}}{2}$$

C'est le régime dans lequel :

$$k \gg |\nu_{0,a} - \nu_{0,b}|$$

L'élargissement inhomogène des pics diminue avec l'augmentation de la vitesse d'échange. Plus l'échange est rapide, plus l'environnement chimique d'un spin est en "moyenne unique" (entre le cas de A et B). Ceci se traduit par un signal d'absorption plus piqué autour de la valeur moyenne des deux signaux d'absorption !

En passant de -41 °C à 20 °C, on passe d'un régime d'échange lent vers un échange rapide, qui explique la coalescence des pics observée autour de 0 °C. Les comportements dans l'encadré ci-dessus sont bien retrouvés ici.

Q 72. Grâce à la corrélation des spectres modèle-expérience, on peut dresser un tableau de données :

k [s ⁻¹]	0	90	900	7800
T [K]	-41	-20	0	20

On va appliquer la relation d'Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dT}(T) = \frac{E_A}{RT^2} \implies \ln k(T) = cste - \frac{E_A}{RT}$$

Le premier point est hors de propos. On applique cette loi sur les 3 derniers points :

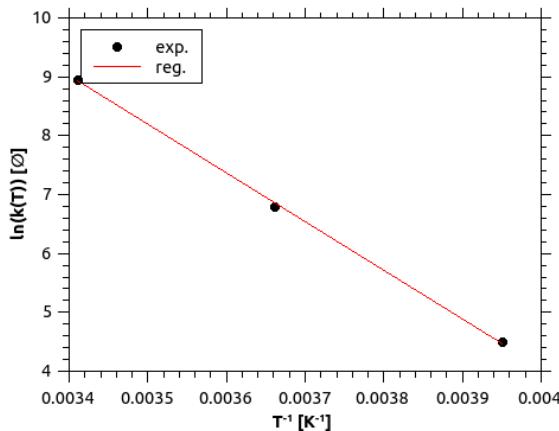


FIGURE 7 – Régression linéaire réalisées sur les mesures de cinétique de dissociation par RMN.

Les points sont alignés et répartis de par et d'autre de la courbe. Les coefficient de regression confirment l'analyse visuelle :

$$R^2 = 0.9994367 \dots \rightarrow 1$$

$$\frac{\chi^2}{dof} = 5.6088 \dots \cdot 10^{-3} \rightarrow 0$$

On modèle étant validé, on peut donner son coefficient directeur et remonter à la valeur de l'énergie d'activation :

$$-\frac{E_A}{R} = -8270 \text{ K} \implies E_A = 68.76 \text{ kJ mol}^{-1}$$