

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2009

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Classes de Terminales STL

PREMIÈRE PARTIE

Durée : 6 heures

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

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

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

Thème général : l'acétone

L'acétone ou propanone est le composé le plus simple de la famille des cétones. Dans les conditions ordinaires, c'est un liquide transparent, facilement inflammable et d'odeur caractéristique fruitée.

En 1915, Chaim Weizmann découvrit un moyen peu coûteux d'obtenir de l'acétone à partir de l'amidon. Actuellement, la méthode la plus utilisée pour produire l'acétone est le procédé au cumène, à partir de benzène et de propène. La production mondiale d'acétone est de l'ordre de 1,5 millions de tonnes par an.

L'acétone est un solvant très utilisé dans l'industrie et en laboratoire car elle a l'avantage de solubiliser de nombreuses espèces organiques et parce qu'elle est totalement miscible avec l'eau. On l'utilise en particulier comme dissolvant de colles ou pour le dégraissage industriel.

L'acétone permet également de fabriquer des matières plastiques et des médicaments.

La valeur limite d'exposition professionnelle à l'acétone est fixée à 500 ppm (1210 mg/m³) dans l'Union Européenne. Le contact de l'acétone avec la peau peut provoquer des dessèchements ou des gerçures et l'inhalation de vapeurs peut entraîner des vertiges.

Ce sujet est constitué de trois parties :

- **Partie A Chimie inorganique** : Etude de la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone afin d'étudier un mécanisme réactionnel.
- **Partie B Chimie organique** : Préparation de l'acétone et ses utilisations en chimie organique.
- **Partie C Génie chimique** : Fabrication de l'acétone à partir de l'isopropanol.

PARTIE A

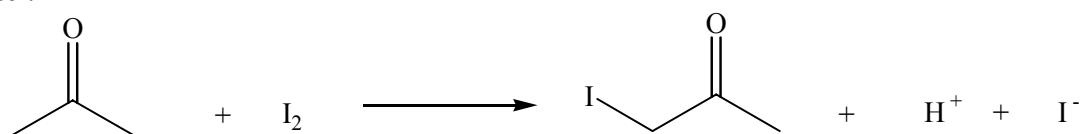
CHIMIE INORGANIQUE

Etude cinétique de la réaction d'iodation de la propanone afin d'étudier un mécanisme réactionnel

La propanone, plus communément appelée acétone est l'un des produits les plus synthétisés actuellement. Ses utilisations sont nombreuses : solvant, additif dans les peintures, intermédiaire de synthèse...

Afin d'augmenter la réactivité de la propanone, on procède souvent à son halogénéation : en effet, un atome d'halogène présent dans la molécule peut être facilement substitué par un groupe hydroxyle ou un groupe cyano, qui confèrent à la molécule des propriétés réactionnelles nouvelles.

L'équation de la réaction d'halogénéation qui sera étudiée par la suite en milieu polaire protique est la suivante :



Afin d'optimiser la production de l'iodopropanone, il faut en particulier connaître la cinétique de la réaction. Quelques tests préliminaires permettent de montrer que la cinétique est favorisée lors d'une addition d'acide ou de base. **L'étude qui va suivre va porter sur l'ajout d'un catalyseur acide : l'acide sulfurique.**

L'acide sulfurique peut être considéré comme un diacide en solution aqueuse : chaque mole d'acide sulfurique introduite en solution libère deux moles d'ions hydronium. Pour des raisons de simplification d'écriture, les ions hydronium H_3O^+ seront souvent notés par la suite $\text{H}^+(\text{aq})$ ou H^+ .

Toutes les réactions n'admettent pas une expression simple de leur vitesse. On va néanmoins supposer que la réaction étudiée admet un ordre et que la vitesse s'exprime par la relation suivante :

$$v = k_{(T)} \cdot [\text{I}_2]^\alpha \cdot [\text{acétone}]^\beta \cdot [\text{H}^+]^\gamma$$

où : v est la vitesse de la réaction en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$,

k est la constante de vitesse,

α , β et γ sont les ordres partiels relatifs respectivement au diiode, à l'acétone et aux ions hydronium.

La première partie sera consacrée à la détermination de l'ordre partiel α par **dosage colorimétrique**.

La deuxième partie permettra de déterminer les ordres partiels β et γ par **spectrophotométrie**. Enfin, une troisième partie sera consacrée à la vérification d'un **mécanisme réactionnel** en accord avec les résultats obtenus précédemment.

Le sujet comporte de nombreuses questions pouvant être traitées indépendamment les unes des autres.

1- Détermination de l'ordre partiel α par dosage colorimétrique

Des tests préliminaires rapides permettent de vérifier que la concentration en dihalogène n'a aucune influence sur la cinétique de la réaction, sauf dans des conditions de très forte acidité, qui ne concernent pas les expériences étudiées par la suite.

1.1. En déduire la valeur de l'ordre partiel α , relatif au diiode.

1.2. On peut donc écrire l'expression de la vitesse de la réaction de la manière suivante :

$$v = k_{(T)} \cdot [\text{acétone}]^{\beta} \cdot [\text{H}^+]^{\gamma}$$

Afin de simplifier l'étude, les concentrations en acétone et en acide sulfurique seront considérées comme constantes tout au long de la réaction. Ainsi, la vitesse pourra s'écrire : $v = k'_{(T)}$, constante de vitesse apparente.

1.2.1. Donner l'expression littérale de $k'_{(T)}$.

1.2.2. Que signifie le terme « T » ? Pourquoi est-il important de le noter ? Par la suite, dans un souci de simplification, on ne notera plus ce terme « T ».

1.2.3. Quelle est la principale différence entre une constante de vitesse et une constante de vitesse apparente ?

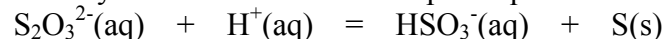
1.3. On peut établir la relation suivante, qui traduit l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps :

$$[\text{I}_2] = [\text{I}_2]_0 - k' \cdot t \quad (1)$$

où $[\text{I}_2]_0$ représente la concentration en diiode à l'instant initial.

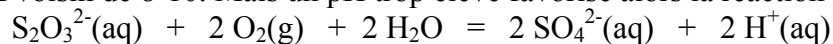
On décide alors de tracer la fonction $[\text{I}_2] = f(t)$ afin de montrer qu'elle vérifie la relation affine (1) précédente, ce qui permettra de confirmer l'hypothèse formulée en **1.1**.

La détermination de la concentration en diiode $[\text{I}_2]$ nécessite un dosage par une solution de thiosulfate de sodium. Cette dernière a été préparée avec de l'eau distillée ordinaire, c'est-à-dire non bouillie. Or la présence de dioxyde de carbone dans l'air provoque la réaction suivante :



1.3.1. Justifier l'existence d'ions hydronium H_3O^+ , notés $\text{H}^+(\text{aq})$, dans l'eau distillée non bouillie.

Une lente décomposition peut être également provoquée par des bactéries dont on limite l'action en maintenant un pH voisin de 8-10. Mais un pH trop élevé favorise alors la réaction suivante :



Avant de procéder au dosage des solutions de diiode, il est par conséquent indispensable de procéder à l'**étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium** de concentration $C_2 \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.3.2. Proposer une explication pour justifier l'action d'un pH trop élevé sur la décomposition des ions thiosulfate.

1.3.3. L'iodate de potassium de formule KIO_3 est une poudre blanche. Quelle doit être sa pureté minimale pour qu'on puisse le considérer comme un étalon primaire ?

La burette est remplie avec la solution de thiosulfate de sodium à étalonner. Une masse $m = 0,1070$ g d'iodate de potassium ($M_{KIO_3} = 214,02$ g.mol⁻¹) est introduite dans une fiole de volume $V = 100,00$ mL dont le niveau est ensuite ajusté au trait de jauge. Une prise d'essai de cette solution, $E = 10,00$ mL, est introduite dans un erlenmeyer ainsi que 15 mL d'iodure de potassium à 10 % et 15 mL d'acide sulfurique au demi. La solution prend alors une couleur marron clair due au diiode formé. L'équivalence est obtenue pour un volume de solution de thiosulfate de sodium versé égal à $V_2 = 30,00$ mL.

On donne les potentiels standard à 25 °C des couples intervenant dans le dosage :

$$E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,080 \text{ V}, E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V} \text{ et } E^\circ(IO_3^-/I_2) = 1,19 \text{ V}.$$

On ne tiendra pas compte, par souci de simplification dans l'écriture, de la complexation du diiode par les ions iodure, ce qui ne change pas l'étude des bilans de matière dans le dosage.

1.3.4. Ecrire l'équation de la réaction se produisant dans l'erlenmeyer avant l'introduction des ions thiosulfate.

1.3.5. Les ions iodure étant en excès, donner la relation entre les quantités de matière de diiode formé et d'ions iodate qui ont réagi.

1.3.6. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

1.3.7. Donner la relation entre les quantités de matière de diiode et d'ions thiosulfate à l'équivalence.

1.3.8. En déduire la relation entre les quantités de matière d'ions thiosulfate et d'ions iodate.

1.3.9. Donner la valeur numérique de la concentration exacte C_2 en thiosulfate de sodium en tenant compte de la précision du dosage, qui est de 0,8 %.

1.4. L'expérience suivante est ensuite réalisée en maintenant la température constante :

	Expérience
[acétone]₀ en mol.L⁻¹	1,49
[H⁺]₀ en mol.L⁻¹	$5,00 \cdot 10^{-2}$
[I₂]₀ en mol.L⁻¹ dans KI à 10 %	$3,50 \cdot 10^{-3}$

Lors de l'ajout du diiode au mélange contenant l'acétone et l'acide sulfurique, le chronomètre est déclenché. A différents instants, on prélève un volume $V_1 = 25,00$ mL du mélange, qui est rapidement neutralisé afin de stopper la réaction d'iodation ; on dose alors par une solution de thiosulfate de sodium à la concentration C_2 .

1.4.1. On donne les potentiels standard à 25 °C des couples intervenant dans le dosage :

$E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,080 \text{ V}$ et $E^\circ(I_2/I^-) = 0,54 \text{ V}$. Préciser les rôles d'oxydant et de réducteur des espèces intervenant dans ces deux couples.

1.4.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

1.4.3. Exprimer et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

1.4.4. Justifier que cette réaction peut être utilisée comme une équation de dosage.

1.4.5. Ce dosage est qualifié de colorimétrique. Justifier ce terme.

1.4.6. Citer un indicateur coloré usuellement utilisé pour ce dosage.

1.5. L'expérience décrite précédemment a permis de collecter les données figurant dans le tableau ci-dessous :

t(s)	V _E : Volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence en mL
90	16,25
330	12,50
600	8,50
800	5,50

1.5.1. Donner la relation à l'équivalence entre $[I_2]_t$, V_1 , V_E et C_2 .

1.5.2. Calculer la concentration en diiode, $[I_2]_t$, pour les quatre expériences précédentes.

1.5.3. Tracer l'évolution de la concentration en diiode au cours du temps $[I_2]_t = f(t)$ sur papier millimétré.

1.5.4. Conclure sur l'hypothèse formulée à la question 1.1.

1.5.5. Donner la valeur numérique de k' suivie de son unité.

2- Détermination des ordres partiels β et γ par spectrophotométrie

On souhaite maintenant déterminer les ordres partiels relatifs à l'ion H^+ et à la propanone par spectrophotométrie visible. Parmi les espèces présentes parmi les réactifs et les produits, seul le diiode absorbe dans le domaine visible.

Afin d'obtenir une précision optimale lors des mesures d'absorbance, il faut, dans un premier temps, déterminer la longueur d'onde λ pour laquelle le diiode a une absorbance maximale (voir annexe 1).

On montre ainsi que le diiode absorbe au maximum et avec une faible largeur spectrale lorsque λ est égale à 440 nm.

Une série de mesures non décrites dans le sujet permet de tracer la courbe d'étalonnage, $A = f([I_2])$, fournie en annexe 2.

Trois expériences sont par la suite réalisées :

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
$[acétone]_0$ en mol.L ⁻¹	$1,36 \cdot 10^{-1}$	$6,81 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-1}$
$[H^+]_0$ en mol.L ⁻¹	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$
$[I_2]_0$ en mol.L ⁻¹ dans KI à 10 %	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$

La température est maintenue constante à 25 °C tout au long des expériences. Les trois réactifs sont mélangés et le chronomètre est alors déclenché. La réaction est suffisamment lente pour pouvoir effectuer plusieurs prélèvements et réaliser une mesure d'absorbance. Afin de stopper la réaction d'iodation, le prélèvement est ajouté à une solution d'éthanoate de sodium pour neutraliser le mélange et détruire ainsi le catalyseur.

Les résultats obtenus sont donnés en annexes 3 et 4. La mesure de l'absorbance à différents instants permet de déterminer la concentration en diiode à l'aide de la courbe d'étalonnage et donc de tracer $[I_2] = f(t)$, pour les expériences 1 et 2.

2.1.1. Que contient le blanc lors du tracé de la courbe d'étalonnage ? Justifier ce choix.

2.1.2. Quel type de cuve doit-on utiliser pour réaliser ces mesures d'absorbance ?

2.2.1. Comparer l'ordre de grandeur des concentrations en acétone, en ions hydronium et en diiode. Quel est le nom de la méthode utilisée ? Que peut-on conclure quant à l'évolution des concentrations en acétone et en ions hydronium au cours de la réaction ?

2.2.2. Donner numériquement, à l'aide du graphique, la constante de vitesse apparente, k'_1 , pour l'expérience 1.

2.2.3. Donner numériquement, à l'aide du graphique, la constante de vitesse apparente, k'_2 , pour l'expérience 2.

2.3.1. A l'aide de la courbe d'étalonnage de l'annexe 2, déterminer les différentes concentrations en diiode au cours du temps lors de l'expérience 3 en complétant le tableau de l'annexe 5. Le rendre avec la copie.

2.3.2. Tracer la courbe $[I_2] = f(t)$ sur papier millimétré à l'aide des données de l'expérience 3.

2.3.3. Déterminer la pente de la droite obtenue.

2.3.4. Donner pour l'expérience 3 la constante de vitesse apparente, k'_3 .

2.4.1. A l'aide des questions 1.2. et 2.2.1., donner l'expression littérale de la constante de vitesse apparente k'_1 en fonction de k , des concentrations en ions hydronium et en acétone et des ordres partiels β et γ . Donner l'expression numérique de k'_1 en fonction de k , β et γ .

2.4.2. Comme à la question précédente, exprimer littéralement puis numériquement k'_2 et k'_3 .

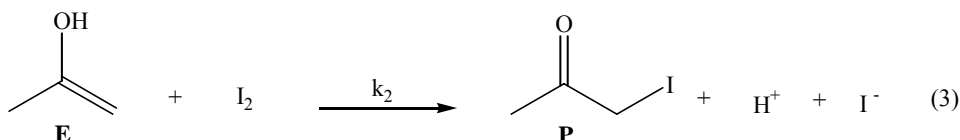
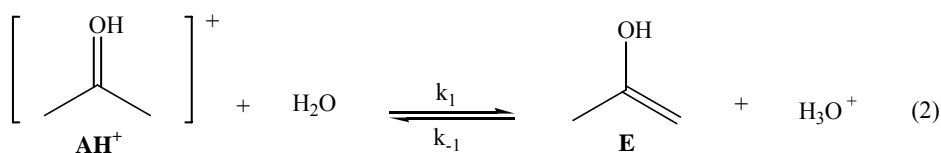
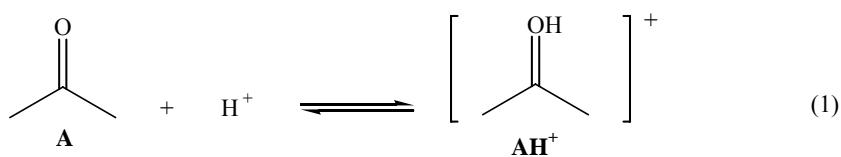
2.4.3. Déterminer les ordres partiels β et γ en utilisant les expressions obtenues aux questions 2.4.1. et 2.4.2.

3- Étude d'un mécanisme réactionnel en accord avec la loi de vitesse obtenue

Les résultats précédents permettent d'écrire la vitesse de la réaction sous la forme :

$$v = k_{(T)} \cdot [\text{acétone}] \cdot [\text{H}^+]$$

On propose le mécanisme suivant :



Par souci de simplification dans les lignes (1) et (3) on a écrit la forme H^+ sans tenir compte de son hydratation en milieu aqueux.

3.1.1. Donner la structure électronique des atomes des éléments ${}_1\text{H}$, ${}_6\text{C}$ et ${}_8\text{O}$.

3.1.2. Préciser leurs électrons de valence.

3.1.3. Ecrire la structure de Lewis de la molécule d'acétone.

3.1.4. Préciser sa géométrie en utilisant la méthode V.S.E.P.R..

3.1.5. En utilisant la réponse de la question **3.1.3.**, préciser le rôle de la propanone dans la réaction (1).

3.1.6. La réaction (1) donne lieu à un équilibre de constante K° . Donner l'expression de K° en fonction des concentrations des espèces : $[A]$, $[AH^+]$ et $[H^+]$.

3.1.7. Compte tenu des propriétés des cétones en chimie organique, donner un ordre de grandeur de la constante d'équilibre K° .

3.2.1. A l'aide des résultats obtenus dans les parties 1 et 2, justifier que l'étape (2) impose la vitesse de la réaction et non l'étape (3). On parle alors d'étape cinétiquement déterminante.

3.2.2. L'étape cinétiquement déterminante est-elle une étape lente ou rapide en comparaison avec l'autre étape ? Justifier votre réponse.

3.3.1. La vitesse v de la réaction correspond à la vitesse de formation du produit **P**. Donner l'expression de v en fonction du temps et de la concentration en **P**.

3.3.2. L'étude du mécanisme réactionnel permet d'écrire la vitesse v sous la forme :

$$v = k_2 \cdot [I_2] \cdot [E] \quad (4)$$

On montre également que la variation de la concentration en **E** en fonction du temps est très faible, ce qui permet d'écrire l'équation suivante :

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1[AH^+] - k_{-1}[H^+][E] - k_2[I_2][E] \approx 0 \quad (5)$$

A l'aide de l'expression de K° et de la relation (5), donner une expression de v ne faisant intervenir ni $[E]$ ni $[AH^+]$.

3.3.3. Quelle approximation doit-on faire afin de simplifier l'expression de v obtenue au **3.3.2.** et ainsi obtenir une expression de la forme : $v = k_{(T)} \cdot [A] \cdot [H^+]$?

3.3.4. En déduire l'expression de la constante de vitesse $k_{(T)}$ en fonction de K° et de k_1 .

3.4. La réaction d'iodation permet de réaliser un test caractéristique des cétones méthylées en milieu basique. Proposer un mécanisme, dans ces conditions opératoires, en se limitant à la substitution d'un seul atome d'hydrogène de la cétone méthylée.

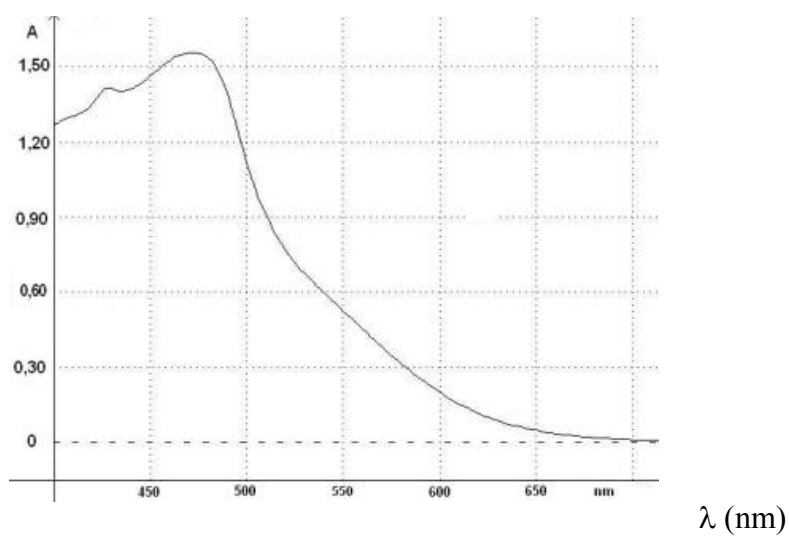
3.5.1. L'étude de la cinétique de la réaction d'iodation de la propanone fut également étudiée dans des solutions tampons éthanoate-acide éthanoïque. En faisant varier très légèrement les proportions du tampon, on montre que la constante de vitesse dépend des concentrations en acide et en base conjuguée ; on parle alors de catalyse généralisée.

Donner la définition d'une solution tampon.

3.5.2. Décrire succinctement un mode opératoire pour obtenir une solution tampon éthanoate-acide éthanoïque de $pH = pKa$.

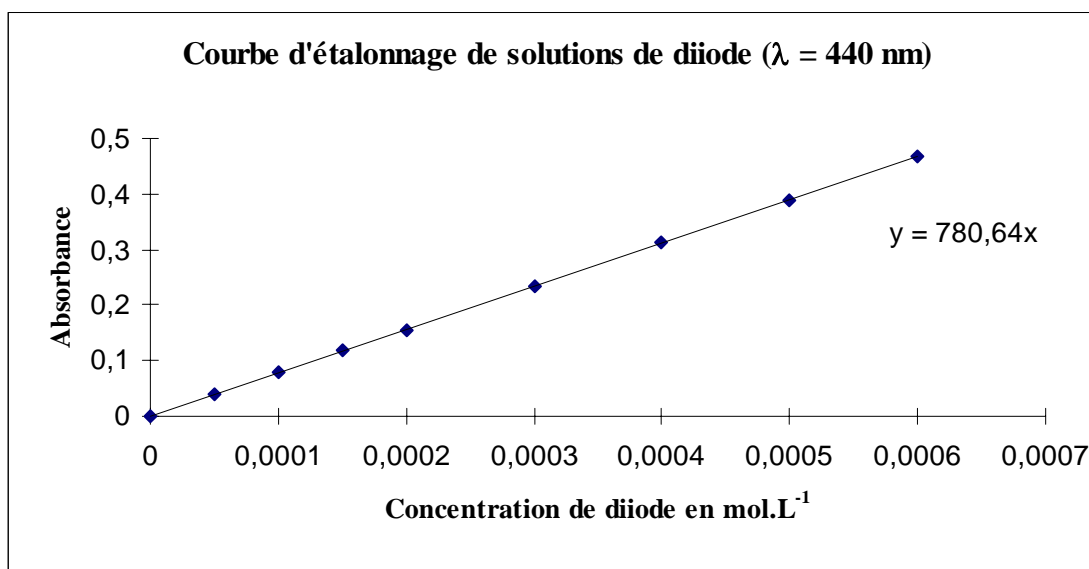
ANNEXE 1

Spectre d'absorption d'une solution de diiode dans KI à 10 %

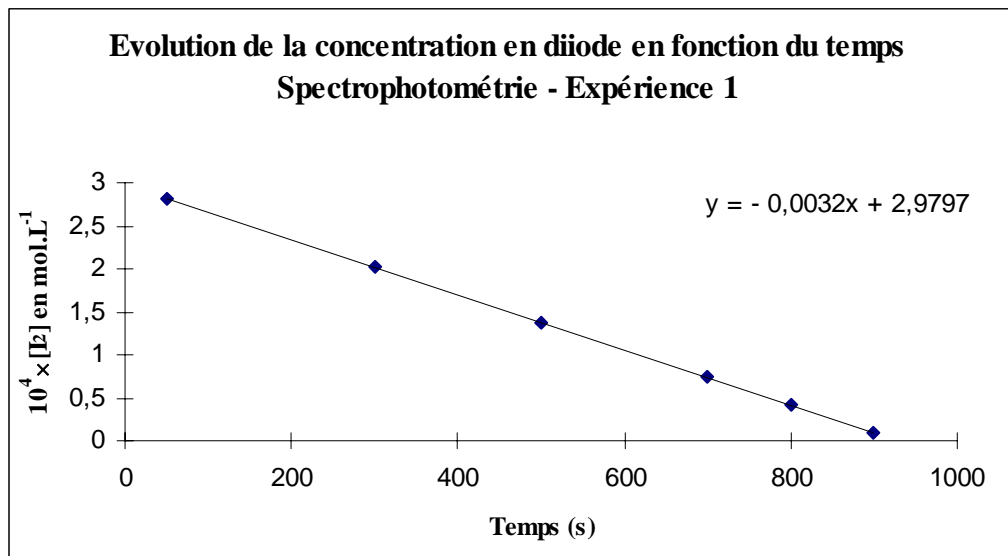


Dans les annexes 2, 3 et 4, on utilise l'outil de calcul Excel pour donner une forme mathématique de la régression linéaire observée. Les valeurs numériques ne tiennent pas compte des incertitudes expérimentales dont on ne propose pas l'étude ici.

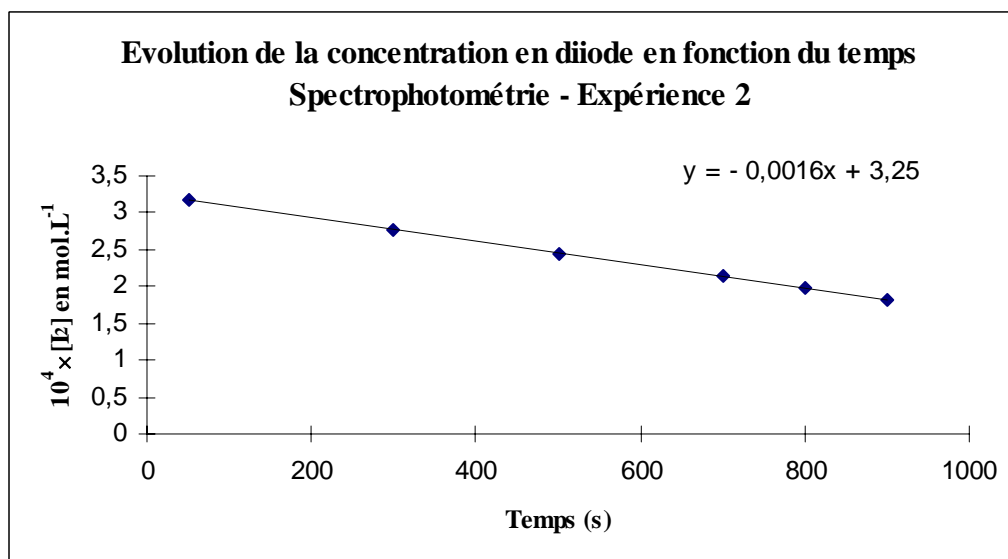
ANNEXE 2



ANNEXE 3



ANNEXE 4



ANNEXE 5 : A RENDRE AVEC LA COPIE

Résultats des mesures réalisées lors de l'expérience 3 par spectrophotométrie

Temps (s)	50	300	500	700	800	900
Absorbance	0,262	0,231	0,206	0,181	0,169	0,156
$10^4 \times [I_2]$ en mol.L ⁻¹						

PARTIE B

CHIMIE ORGANIQUE

Préparation de l'acétone et ses utilisations en chimie organique

1- Présentation

L'acétone, ou propanone, est le composé le plus simple de la famille des cétones. C'est également un isomère du propanal.

1.1. Donner la définition d'isomère. Préciser le type d'isomérisation existant entre le propanal et l'acétone.

1.2. Proposer un test chimique qui permet de différencier les deux molécules.

2- Méthodes de fabrication

Il existe trois grandes méthodes de préparation de l'acétone dans l'industrie, qui historiquement était obtenu par chauffage de l'éthanoate de calcium.

2.1. Synthèse historique

2.1.1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec la chaux (CaO) sachant que celle-ci se comporte comme une base forte.

2.1.2. L'éthanoate de calcium obtenu $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca}$ est chauffé à forte température pour former de l'acétone et un produit minéral. Ecrire l'équation de la réaction.

2.2. Oxydation de l'isopropanol

L'isopropanol ou propan-2-ol est un alcool secondaire.

2.2.1. Donner sa formule semi-développée.

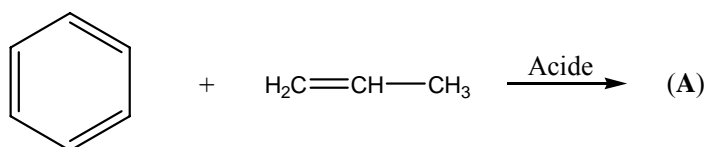
Industriellement, on effectue la déshydrogénation de l'isopropanol. Au laboratoire, on peut remplacer cette réaction par une oxydation à l'aide du dichromate de potassium en milieu acide, le couple mis en jeu étant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq})$.

2.2.2. Ecrire l'équation de la réaction de déshydrogénation (réaction industrielle) de l'isopropanol.

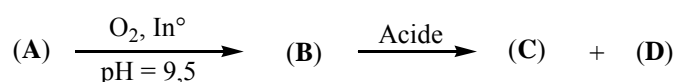
2.2.3. Ecrire l'équation de la réaction de l'isopropanol avec le dichromate de potassium après avoir écrit les demi-équations électroniques (en milieu acide).

2.3. Procédé au cumène

La synthèse s'effectue en trois étapes. Du benzène est traité par du propène en milieu acide pour conduire au composé (A) :



(A) réagit avec le dioxygène de l'air (le milieu est maintenu à $\text{pH} > 7$) pour conduire à un hydroperoxyde (B) qui se réarrange pour former deux nouveaux produits (C) et (D) en milieu acide :



In° est un amorceur radicalaire : il favorise les réactions radicalaires.

En spectroscopie IR, (C) présente une bande large d'absorption à 3400 cm^{-1} .

2.3.1. Donner la formule semi-développée des composés (A), (B), (C) et (D).

2.3.2. Préciser quelle espèce intermédiaire se forme par réaction entre le propène et l'acide (on utilisera H_3O^+). Justifier la réponse.

2.3.3. La réaction conduisant à (A) est une substitution électrophile aromatique. Justifier l'utilisation des trois termes pour qualifier la réaction.

2.3.4. Quelle information apporte un spectre I.R. ? Comment interprète-t-on la présence d'une bande large sur le spectre I.R. de (C) ?

2.3.5. Quelle bande caractéristique est présente sur le spectre I.R. du composé (D) ? Donner une valeur approximative du nombre d'onde associé.

2.4. Procédé Wacker - Hoechst

La réaction de synthèse de l'acétone s'effectue dans ce cas par oxydation directe du propène par le dioxygène.

2.4.1. Ecrire l'équation de la réaction.

Pour la réaction rapportée à la stoechiométrie d'une mole de propène et dans laquelle le propène est liquide, le dioxygène est gazeux et l'acétone est liquide, on peut lire dans les tables : $\Delta_r H^\circ = -255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

2.4.2. Interpréter cette donnée.

3- L'acétone en tant que solvant

3.1. Structure électronique

3.1.1. Donner la formule de Lewis de la molécule d'acétone.

3.1.2. Représente-t-elle la structure électronique réelle de la molécule ? Si non, expliquer ce qui n'est pas pris en compte.

3.2. Polarité

3.2.1. Représenter le moment dipolaire de la molécule.

3.2.2. Qualifier la molécule d'acétone à l'aide d'un des termes suivants : polaire, apolaire. Justifier la réponse.

3.3. Caractère protique

3.3.1. Donner la définition d'un solvant protique. En donner deux exemples classiques.

3.3.2. Qualifier la molécule d'acétone à l'aide d'un des termes suivants : protique, non protique.

3.4. Solubilité dans l'eau et application

Un solvant organique est soluble dans l'eau si des interactions fortes entre la molécule de solvant et la molécule d'eau peuvent s'établir.

3.4.1. Donner la formule de Lewis de la molécule d'eau.

3.4.2. Indiquer la nature de l'interaction qui s'établit entre la molécule d'acétone et la molécule d'eau afin de justifier la très grande solubilité de l'acétone dans l'eau.

Cette propriété est mise à profit dans les laboratoires de chimie organique afin de sécher la verrerie. Une verrerie contenant des traces d'eau est rincée deux fois avec de l'acétone. Un courant d'air comprimé est envoyé sur la verrerie ce qui fait disparaître les dernières traces d'acétone. La verrerie est alors parfaitement sèche.

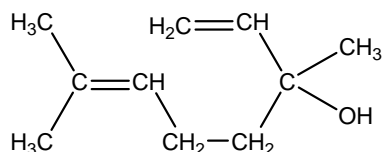
On utilise cette technique pour sécher la verrerie permettant de synthétiser le bromure de méthylmagnésium.

3.4.3. Proposer une méthode de synthèse de cet organomagnésien. Ecrire l'équation de réaction.

3.4.4. Expliquer pourquoi la verrerie doit être parfaitement sèche. Justifier par l'écriture d'une équation de réaction.

4- Un exemple d'application de l'acétone en chimie fine

Le linalol est un composé utilisé en parfumerie en remplacement de l'huile essentielle de lavande ou de bergamote, car son odeur est assez voisine de ces deux essences. Sa formule semi-développée est donnée ci-dessous :



4.1. Etude stéréochimique de la molécule

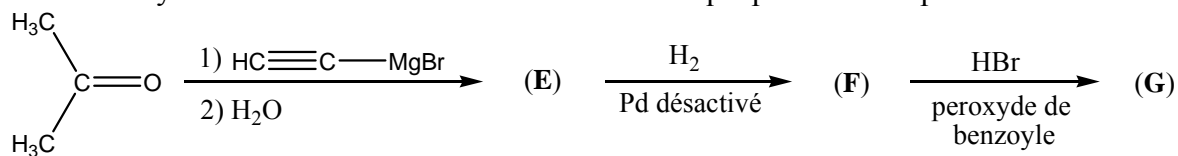
4.1.1. Identifier le(les) atome(s) de carbone asymétrique que possède le linalol.

4.1.2. Combien de stéréoisomère(s) de configuration possède le linalol ?

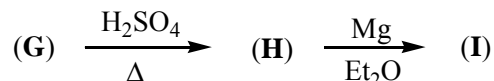
4.1.3. Représenter le stéréoisomère de configuration (S) en représentation de CRAM. Justifier la réponse.

4.2. Etude de la synthèse

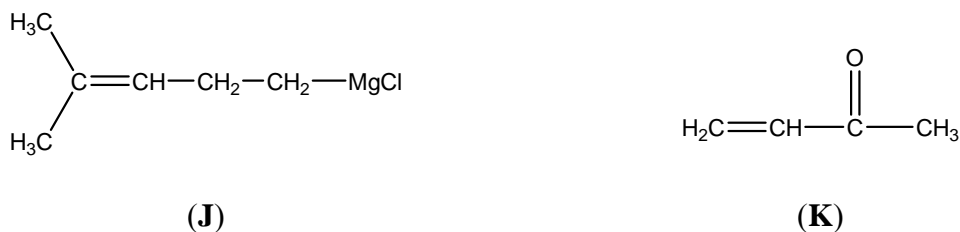
Une synthèse du linalol utilise l'acétone en tant que produit de départ.



L'hydrogénation sur palladium désactivé permet de transformer une triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ en une double liaison $\text{C}=\text{C}$.



Une suite de réactions permet de passer de **(I)** à l'organomagnésien **(J)** :



La réaction de **(J)** avec **(K)** fournit le linalol après hydrolyse.

4.2.1. Donner la formule semi-développée des composés **(E)** à **(I)**.

4.2.2. Proposer un mécanisme simplifié de la réaction conduisant à **(E)**.

4.2.3. Lors de la dernière réaction, identifier l'atome de carbone de **(K)** qui subit l'attaque de l'organomagnésien de manière à former le linalol.

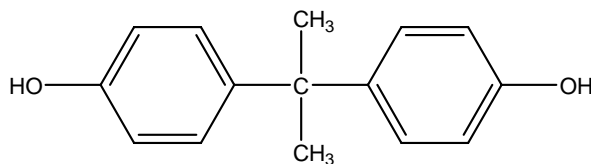
4.2.4. Donner les deux formes mésomères de la cétone conjuguée **(K)**.

4.2.5. Lors de la dernière réaction, un composé se forme en plus du linalol. Identifier l'atome de carbone de **(K)** qui subit l'attaque de l'organomagnésien de manière à former ce nouveau produit sachant qu'un organomagnésien attaque les sites pauvres en électrons.

5- Applications de l'acétone en chimie industrielle

5.1. Synthèse du Bisphénol A, noté BPA

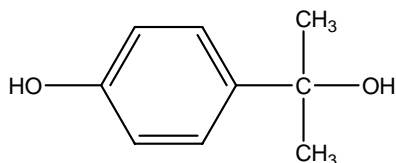
Le Bisphénol A, dont la formule est donnée ci-dessous, est obtenu par réaction entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone.



Il est utilisé à l'heure actuelle comme monomère pour la fabrication industrielle de polymères de type polycarbonate et de résines époxy.

5.1.1. Le phénol est-il un composé aromatique ? Justifier la réponse.

L'acétone, en milieu acide, se protone et donne intermédiairement une espèce électrophile (**L**) qui réagit rapidement avec le phénol pour conduire à (**M**) de formule semi-développée :



5.1.2. Donner la structure de l'espèce électrophile (**L**) et donner en deux formes mésomères.

5.1.3. Ecrire l'équation de réaction conduisant à (**M**).

Le produit (**M**) ainsi formé, en milieu acide, perd une molécule d'eau et fournit intermédiairement un carbocation.

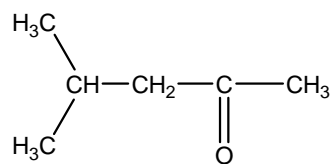
5.1.4. Donner la formule semi-développée du carbocation formé et justifier sa relative stabilité.

5.1.5. Ecrire l'équation de réaction entre le phénol et (**M**) conduisant au Bisphénol A.

5.1.6. Justifier l'orientation de la substitution électrophile aromatique sur le noyau benzénique du phénol intervenant au cours des deux réactions.

5.2. Synthèse de la MIBC

La MIBC, ou méthylisobutylcétone, possède la formule semi-développée :



5.2.1. Indiquer le nom de la MIBC en utilisant les règles de nomenclature officielle.

La première étape de la réaction est une céto-lisation de l'acétone catalysée par une base en phase liquide et conduisant au composé (**N**). Elle est suivie d'une crotonisation qui permet l'obtention du produit final (**O**). Les deux réactions se font dans le même milieu réactionnel.

5.2.2. Ecrire l'équation de la réaction de céto-lisation fournissant le composé (**N**).

5.2.3. Proposer un mécanisme pour la réaction de céto-lisation en utilisant les ions hydroxyde (HO^-) en tant que base.

5.2.4. Rappeler les caractéristiques thermodynamiques et cinétique de la réaction de céto-lisation.

5.2.5. Cependant, (**O**) est obtenu avec un bon rendement. Proposer une explication.

La deuxième étape est une réaction d'hydrogénation du produit (**N**) pour conduire à la MIBC.

5.2.6. Proposer des conditions opératoires pour réaliser cette réaction (réactif, catalyseur, chauffage éventuel). On évoquera la nécessité de contrôler au mieux la régiosélectivité.

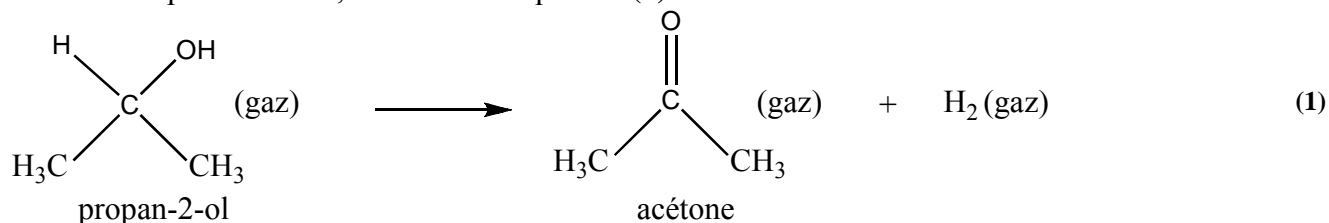
PARTIE C

GENIE CHIMIQUE Fabrication de l'acétone à partir de l'isopropanol

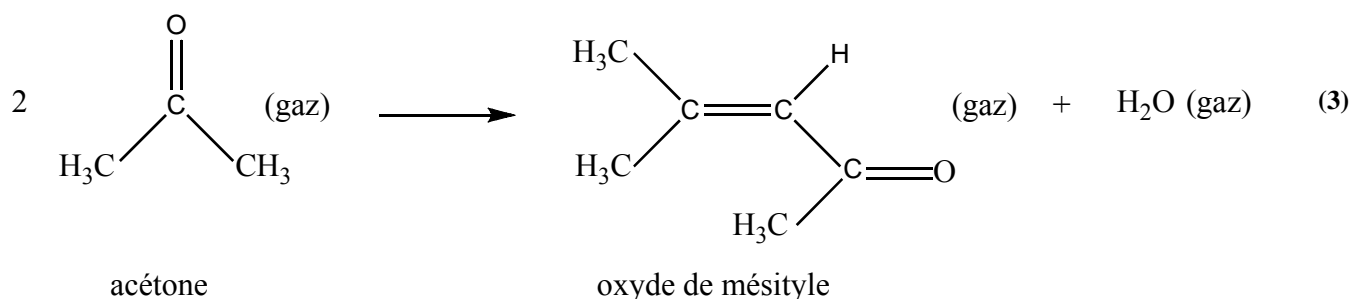
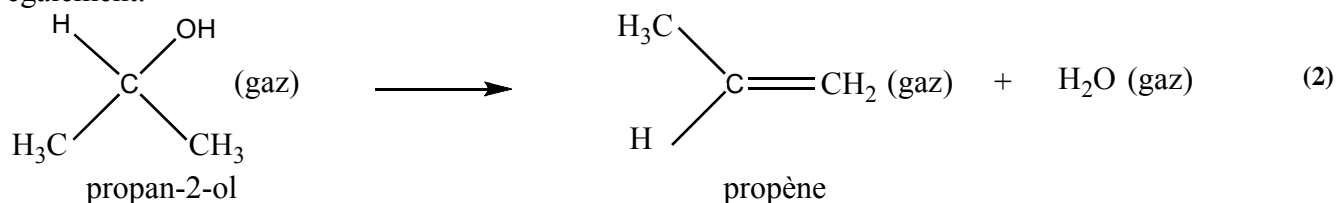
Les parties 3, 4, 5 et 6 sont indépendantes.

1- Réactions

L'acétone est obtenue par déshydrogénation de l'isopropanol (propan-2-ol) en phase gazeuse à 427 °C sous une pression de 1,6 bar selon l'équation (1).



Dans ces conditions la réaction d'obtention du propène par déshydratation du propan-2-ol selon l'équation (2) et la réaction d'obtention de l'oxyde de méesityle selon l'équation (3) se produisent également.



Données et notations des masses molaires en g mol^{-1} :

acétone, $M_{\text{one}} = 58$

dihydrogène, $M_{\text{H}_2} = 2$

eau, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$

oxyde de méesityle, $M_{\text{omes}} = 98$

propan-2-ol : $M_{\text{ol}} = 60$

propène, $M_{\text{ène}} = 42$

2- Description de l'atelier

Il comporte (voir annexe 1) :

- un réacteur K siège des trois réactions ;
- un séparateur S qui sépare les effluents gazeux et une phase liquide ;
- une colonne d'absorption D_1 qui traite la phase gazeuse et permet ainsi la récupération d'une grande partie de l'acétone soluble dans l'eau ;
- une colonne D_2 qui permet la récupération de l'acétone en tête ;
- une colonne de rectification D_3 qui permet d'éliminer l'oxyde de mésityle et une grande partie de l'eau. Le mélange propan-2-ol – eau qui sort en tête de D_3 est recyclé dans le réacteur K.

3- Bilan matière sur le réacteur

A l'aide des données fournies dans l'annexe 1 :

3.1. Déterminer le débit en kg.h^{-1} de propan-2-ol à l'entrée du réacteur K (tableau 2), sachant qu'au niveau du réacteur K, le propan-2-ol est transformé à 91,27 %.

3.2. Déterminer le débit en kg.h^{-1} d'eau recyclée (tableau 4), sachant que l'eau recyclée dans le réacteur représente 8,29 % de l'eau introduite dans le réacteur K.

3.3. Déterminer le débit en kg.h^{-1} d'acétone à la sortie du réacteur K (tableau 3), sachant que le rendement en acétone au niveau du réacteur vaut 86,18 %.

3.4. Compléter les tableaux 1, 2, 3, 4 de l'annexe 1 (W représente le titre massique).

Le détail des calculs sera fourni dans la copie.

4- Étude de la colonne de rectification D_2

Cette colonne permet de récupérer la plus grande partie de l'acétone. Le distillat de titre massique en acétone $W_D = 0,998$ est récupéré à un débit $Q_{mD} = 2493 \text{ kg.h}^{-1}$. En pied de colonne, on élimine un mélange d'oxyde de mésityle, d'eau et de propan-2-ol.

Sachant que le débit d'eau en pied de colonne est de 1082 kg.h^{-1} et représente en masse 74,8 % du résidu :

4.1. Calculer le débit d'alimentation Q_{mA3} en kg.h^{-1} de la colonne D_3 .

4.2. Calculer le débit d'alimentation Q_{mA2} en kg.h^{-1} de la colonne D_2 .

4.3. Compléter les tableaux 5 et 6 de l'annexe 1.

5- Production de vapeur

La vapeur de chauffe nécessaire aux deux colonnes D_2 et D_3 est issue d'une chaudière fonctionnant au fioul et produisant une vapeur sous une pression relative de 9 bar à 200 °C. L'eau d'alimentation de cette chaudière est préchauffée à 70 °C. La chaudière a un rendement de 80 %.

5.1. Préciser le traitement subi par l'eau d'alimentation d'une chaudière. Justifier.

5.2. Calculer la puissance thermique nécessaire à la production de 10 t.h^{-1} de vapeur.

5.3. Calculer le débit de fioul en $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$.

Données

Enthalpie massique de vaporisation de l'eau : $L_{v_{\text{eau}}} = 2535 - 2,9 \times \theta$
avec $L_{v_{\text{eau}}}$ en kJ.kg^{-1} et θ , température en $^{\circ}\text{C}$

Formule empirique de Duperray :

$$p_{\text{vs}} = \left(\frac{\theta}{100} \right)^4 \text{ avec } p_{\text{vs}}, \text{ pression de vapeur saturante absolue en bar et } \theta, \text{ température en } ^{\circ}\text{C}$$

Capacité thermique massique de l'eau liquide : $C_{p_{\text{eau}}} = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Capacité thermique massique de l'eau vapeur : $C_{p_{\text{vapeur d'eau}}} = 2,70 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Masse volumique du fioul : $\rho_{\text{fioul}} = 0,900 \text{ kg.dm}^{-3}$

Pouvoir calorifique du fioul : $PC_{\text{fioul}} = 3,70 \times 10^4 \text{ kJ.kg}^{-1}$

6- Etude du mélange eau propan-2-ol

La tour de rectification D_3 permet d'éliminer l'oxyde de mésityle (noté Omes) et une grande partie de l'eau.

Le mélange eau-propan-2-ol qui sort en tête de la colonne D_3 est recyclé.

6.1. Sur le diagramme binaire eau-propan-2-ol fourni en annexe 2, indiquer les zones où se trouvent la phase liquide et la phase vapeur. Donner le nom de la courbe 1 et de la courbe 2.

6.2. Peut-on obtenir du propan-2-ol pur en tête de colonne ? Pourquoi ?

6.3. Donner le nom du mélange dont le titre molaire X en propan-2-ol est égal à 0,69. Préciser la définition de ce type de mélange.

6.4. Calculer le titre massique de ce mélange. Le résultat obtenu est-il cohérent avec la valeur indiquée dans le tableau 4 ?

6.5. Peut-on faire disparaître expérimentalement l'extremum observé lorsque X vaut 0,69 ? Si oui, comment procéder ? Cela a-t-il un intérêt dans le cas de la manipulation étudiée ?

6.6. Donner, à l'aide d'un schéma d'une portion de colonne, le principe de fonctionnement d'une colonne à plateaux.

6.7. Les bouilleurs des deux colonnes D_2 et D_3 fonctionnent avec un échangeur faisceau tubulaire monté en thermosiphon. Expliquer à l'aide d'un schéma simple le principe de fonctionnement d'un bouilleur monté en thermosiphon.