Concours commun Mines-Ponts, France

# Session 2025, filière PC

## Chimie

Durée : 4 heures

### Ce que traite le sujet

- Synthèse stéréosélective de la (+)-tubélactomicine A
- Applications de la pervaporation à l'élimination d'eau

**Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.**

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/pc/2025/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

**A2025 – CHIMIE PC**

**ÉCOLE NATIONALE DES PONTS et CHAUSSÉES,**
**ISAE-SUPAERO, ENSTA PARIS,**
**TÉLÉCOM PARIS, MINES PARIS,**
**MINES SAINT-ÉTIENNE, MINES NANCY,**
**IMT ATLANTIQUE, ENSAE PARIS,**
**CHIMIE PARISTECH - PSL.**

**Concours Mines-Télécom,**
**Concours Centrale-Supélec (Cycle International).**

**CONCOURS 2025**

# ÉPREUVE DE CHIMIE

**Durée de l'épreuve : 4 heures**

**L'usage de la calculatrice ou de tout dispositif électronique est interdit.**

*Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :*

*CHIMIE - PC*

*L'énoncé de cette épreuve comporte 15 pages de texte.*

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

.

Les sujets sont la propriété du GIP CCMP. Ils sont publiés sous les termes de la licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 France.

Tout autre usage est soumis à une autorisation préalable du Concours commun Mines Ponts.

*Ce problème comporte deux parties totalement indépendantes intitulées « Synthèse stéréosélective de la (+)-tubélactomicine A » et « Applications de la pervaporation à l'élimination d'eau ».*

*Les données utiles à la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé (page 14).*

*Pour l'écriture des mécanismes, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules, lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques interagissant.*

# Synthèse stéréosélective de la (+)-tubélactomicine A

La (+)-tubélactomicine A (**1**) (Schéma 1) a été isolée de bouillons de culture d'une souche d'actinomycètes de *Nocardia sp. MK703-102F1* et a montré une activité antimicrobienne forte et spécifique contre *Mycobacterium sp.*[1] Sa structure, qui a été déterminée par cristallographie de diffraction aux rayons X, est constituée d'une macrolactone (ester cyclique) à 16 chaînons fusionnée avec un squelette *trans*-décaline.[2]

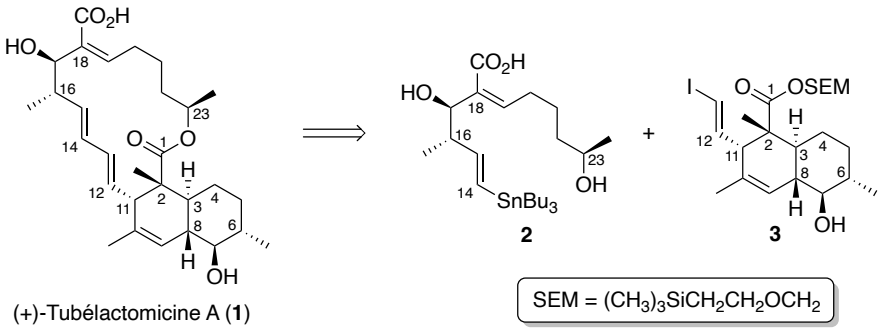



***Schéma 1.*** *Approche rétrosynthétique de la (+)-tubélactomicine A.*

Une synthèse totale de la (+)-tubélactomicine A (**1**) a été décrite par l'équipe de Tadano et repose sur l'assemblage du précurseur **2** de la partie macrolactone avec l'iodure vinylique **3**, possédant un motif *trans*-décaline (Schéma 1).[3] Dans la suite, seule la synthèse du précurseur **3** sera étudiée.

**Q1-** Donner la configuration absolue des centres stéréogènes 2 et 3 de la (+)-tubélactomicine A (**1**) en justifiant votre réponse.

L'iodure vinylique **3** a été préparé à partir de l'aldéhyde **4** et du phosphonate **5** (Schéma 2), dont nous allons détailler les synthèses.

[1] M. Igarashi, C. Hayashi, Y. Homma, S. Hattori, N. Kinoshita, M. Hamada, T. Takeuchi *J Antibiot*. **2000**, *53*, 1096–1101.
[2] M. Igarashi, H. Nakamura, H. Naganawa, T. Takeuchi *J Antibiot*. **2000**, *53*, 1102–1107.
[3] (a) T. Motozaki, K. Sawamura, A. Suzuki, K. Yoshida, T. Ueki, A. Ohara, R. Munakata, K.-I. Takao, K.-I. Tadano *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2261–2264. (b) T. Motozaki, K. Sawamura, A. Suzuki, K. Yoshida, T. Ueki, A. Ohara, R. Munakata, K.-I. Takao, K.-I. Tadano *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2265–2267.

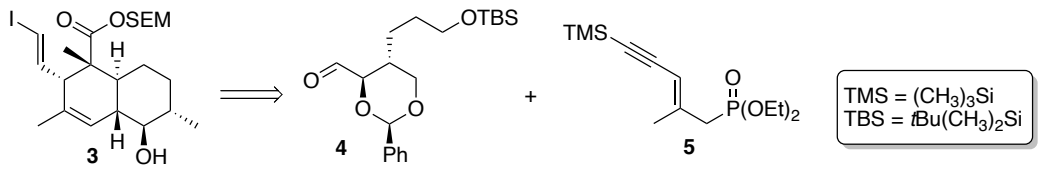



***Schéma 2**. Préparation de l'intermédiaire **3**.*

## *Synthèse de l'aldéhyde 4*

La synthèse stéréosélective de l'aldéhyde **4** a été réalisée, en plusieurs étapes, à partir d'une source de chiralité commerciale, l'acide (*R*)-malique (**6**) (Schéma 3).

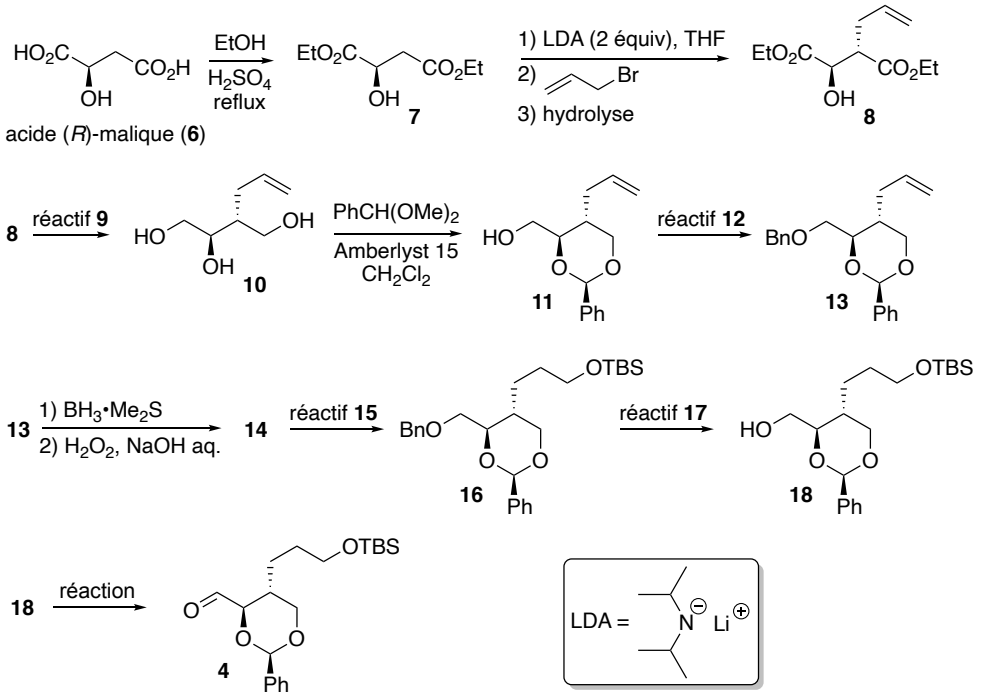



***Schéma 3**. Synthèse de l'aldéhyde **4** à partir de l'acide (R)-malique (**6**).*

L'acide (*R*)-malique (**6**) est dans un premier temps estérifié à l'aide d'éthanol en excès en utilisant le protocole suivant : *à une solution d'acide (R)-malique (**6**) (6,7 g) dans l'éthanol (300 mL) sont ajoutés1,4 mL d'acide sulfurique à 99,8 %. Le mélange est chauffé au reflux pendant 2 heures, concentré sous vide puis purifié par chromatographie sur gel de silice pour donner 8,6 g du diester **7** sous forme d'une huile incolore.*

**Q2-** Proposer un mécanisme pour la réaction d'estérification d'un acide carboxylique (noté $RCO_2H$) par de l'éthanol en milieu acide.

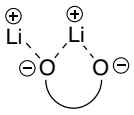
**Q3-** Calculer le rendement obtenu dans cette première étape. Quelles sont les conditions utilisées qui permettent d'optimiser le rendement de cette réaction ?

**Q4-** Proposer une méthode pour préparer le diisopropylamidure de lithium (LDA) à partir du *n*-butyllithium (*n*BuLi). Pourquoi n'a-t-on pas fait réagir directement du *n*-butyllithium sur le composé **7** ?

**Q5-** Donner la structure de l'intermédiaire formé par action du diisopropylamidure de lithium (LDA) sur le substrat **7** et justifier la quantité de LDA utilisée.

**Q6-** Proposer un mécanisme pour la formation de **8** à partir de **7**.

**Q7-** Sachant que les cations lithium peuvent chélater deux oxygènes différents d'une même molécule afin de former un cycle rigide (ici à 6 atomes) comme indiqué sur la figure ci-contre, justifier la diastéréosélectivité observée lors de la formation du composé **8** et donner la structure du stéréoisomère minoritairement formé.



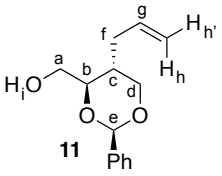

**Q8-** Proposer des conditions réactionnelles (réactif **9**) pour effectuer la transformation du diester **8** en triol **10**.

L'acétalisation du triol **10** en hydroxyacétal **11** est effectuée en utilisant du (diméthoxyméthyl)benzène et de l'Amberlyst 15, une résine échangeuse d'ions capable de fournir des protons. Le spectre RMN du proton du produit **11** (300 MHz, $CDCl_3$) présente les signaux suivants (δ en ppm)[4] :

1,60–2,42 (3H, *m*), 3,70–4,00 (5H, *m*), 4,20 (1H, *s large*), 5,05 (1H, *d*, *J* = l0,2 Hz), 5,06 (1H, *d*, *J* = 17,1 Hz), 5,48 (1H, *s*), 5,79 (1H, *ddt, J* = 17,1 ; 10,2 et 7,0 Hz), 7,15-7,55 (5H, *m*).

(*s* = singulet ; *d* = doublet ; *t* = triplet ; *m* = multiplet)

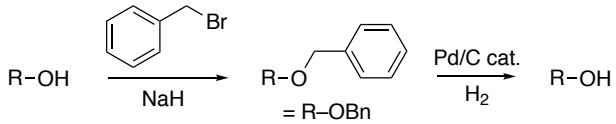
**Q9-** A l'aide des tables (Annexe 5 page 15), attribuer le plus précisément possible l'ensemble des signaux du spectre RMN $^1H$ du composé **11** en utilisant la numérotation proposée. Justifier soigneusement les attributions.

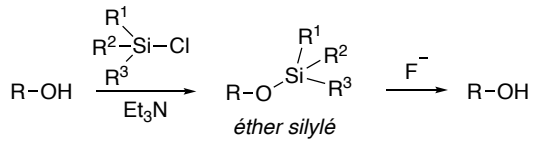



**Q10-** Proposer des réactifs (réactif **12**) permettant la transformation de **11** en **13** (voir Document 1).

***Document 1**. Protection de la fonction alcool via la formation d'éthers.*

Dans une synthèse, les groupements hydroxy sont, la plupart du temps, protégés. Parmi les groupements protecteurs couramment utilisés, on rencontre les éthers de benzyle (R–OBn) ou les éthers silylés ($R–OSiR^1R^2R^3$) qui sont formés via des réactions de substitution.




Les éthers de benzyle sont facilement déprotégés par hydrogénolyse ($H_2$, Pd/C cat.), alors que les éthers silylés sont retirés en présence d'ions fluorures ($Bu_4NF$), permettant de régénérer la fonction alcool. Parmi les éthers silylés courants on rencontre le triméthylsilyle ($R^1 = R^2 = R^3 = Me$), le *tert*-butyldiméthylsilyle ($R^1 = t$Bu, $R^2 = R^3 = Me$) abrégé TBS ou le *tert*-butyldiphénylsilyle ($R^1 = t$Bu, $R^2 = R^3 = Ph$) abrégé TBDPS.

Le composé **13** est ensuite transformé en un intermédiaire **14** selon le mode opératoire suivant : *sous atmosphère d'argon, le composé **13**, en solution dans le THF anhydre, est traité par $BH_3$•$Me_2S$ et agité pendant 2,5 heures à température ambiante avant d'ajouter un mélange de soude et de peroxyde d'hydrogène. Après une heure de réaction, une solution à 10 % de thiosulfate de sodium est ajoutée à 0 °C avant traitement et purification pour donner le composé **14** avec un rendement de 86 %.*

**Q11-** Donner la structure du composé **14** formé et justifier la régiosélectivité de la réaction. Quel est l'intérêt d'ajouter une solution de thiosulfate de sodium à la fin de la réaction ?

**Q12-** Proposer les réactifs (réactif **15** et réactif **17**) permettant la transformation de **14** en **18**.

**Q13-** Quel type de réaction permet la transformation de l'alcool **18** en aldéhyde **4** ?

[4] Y. Morimoto, A. Mikami, S.-I. Kuwabe, H. Shirahama *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3371–3390.

## *Synthèse du phosphonate 5*

Le composé **4** ainsi formé a été mis en réaction avec le phosphonate **5**, dont la synthèse a été réalisée à partir du malonate **19** (Schéma 4). La synthèse du phosphonate **5** débute par l'action de l'hydrure de sodium sur le malonate **19** en présence de triiodométhane dans l'éther diéthylique au reflux. Un composé **20**, de formule brute $C_9H_{14}I_2O_4$, est obtenu avec un rendement de 65 %. La réaction de ce composé **20** avec de l'hydroxyde de potassium dans un mélange hydroalcoolique au reflux permet la formation d'un intermédiaire ionique instable [**21**] qui se décompose rapidement avec dégagement gazeux. L'iodure vinylique **22** est ensuite obtenu après acidification du milieu réactionnel.

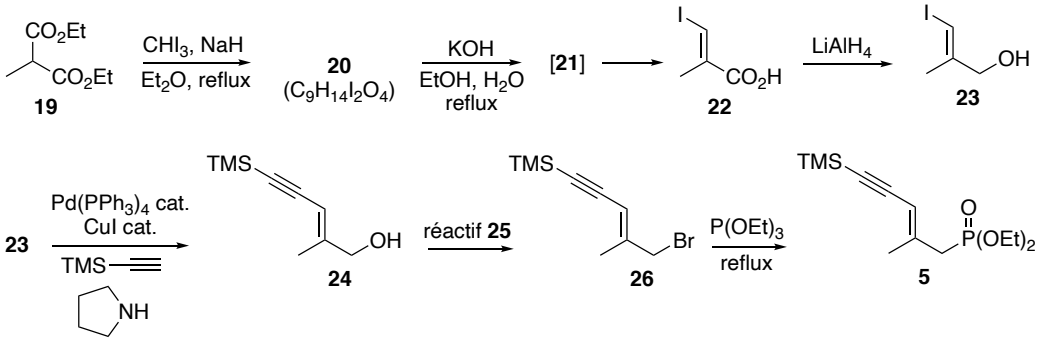



***Schéma 4**. Synthèse du phosphonate **5**.*

**Q14-** Donner la structure du composé **20** formé lors de la première étape et indiquer le type de réaction qui a permis son obtention.

**Q15-** Donner la structure de l'intermédiaire ionique instable [**21**] obtenu à partir du composé **20**. Proposer un mécanisme permettant d'expliquer sa formation.

**Q16-** Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention du composé **22** à partir de l'intermédiaire ionique [**21**].

Dans la suite de la synthèse, l'alcool allylique **23**, obtenu par réduction de **22**, est mis en réaction avec le triméthylsilylacétylène via une réaction de Sonogashira, catalysée par le palladium, pour conduire au composé **24** (Schéma 4). Le mécanisme de cette réaction de Sonogashira peut être décrit *via* un cycle catalytique simplifié faisant intervenir quatre étapes (Schéma 5).

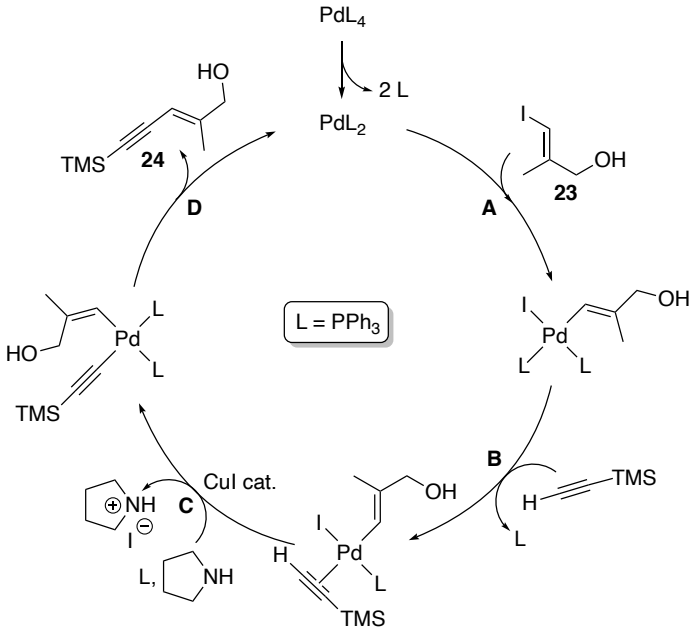



***Schéma 5**. Cycle catalytique simplifié de la réaction de Sonogashira.*

**Q17-** Donner les noms des étapes **A**, **B** et **D** du cycle catalytique. Indiquer la variation du nombre d'oxydation formel du centre métallique pour chacune de ces étapes.

L'alcool **24** obtenu est alors transformé en bromure allylique **26**, qui permet de conduire au phosphonate **4** par réaction au reflux du phosphite de triéthyle ($P(OEt)_3$) (Schéma 4).

**Q18-** Proposer deux méthodes différentes (réactif **25**) pour transformer l'alcool allylique **24** en bromure allylique **26**. Quelles seraient les conditions les plus adaptées dans le cas de cette synthèse ?

## *Synthèse de l'iodure vinylique 3*

L'aldéhyde **27** a été obtenu à partir de l'aldéhyde **4** et du phosphonate **5** par une suite de réactions qui ne sont pas détaillées ici (Schéma 6). Cet aldéhyde **27** a ensuite été transformé en iodure vinylique **3** en quelques étapes que nous allons étudier. Il subit dans un premier temps une réaction d'oxydation, en utilisant du chlorite de sodium $NaClO_2$, pour conduire à l'acide carboxylique **28** qui est ensuite transformé en diol **29** en trois étapes, l'une de ces trois étapes étant une hydrolyse acide de l'acétal présent dans le composé **28** par l'acide éthanoïque aqueux.

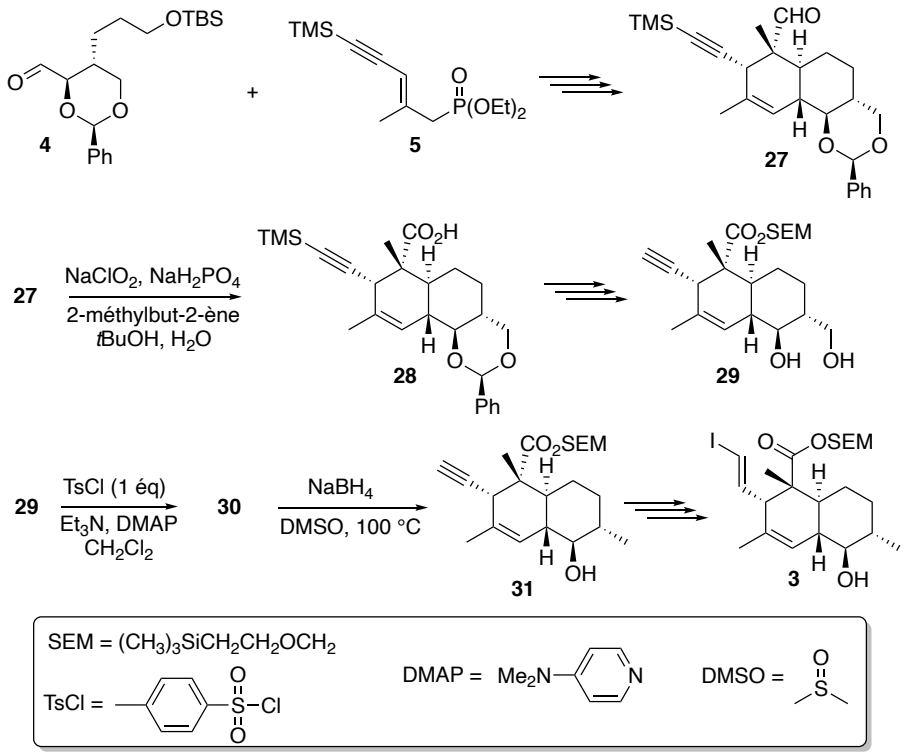



***Schéma 6**. Fin de la synthèse de l'iodure vinylique **3**.*

**Q19-** Proposer une structure de Lewis de l'ion chlorite $ClO_2^-$.

**Q20-** Expliquer pourquoi un mélange des deux solvants *tert*-butanol/eau est employé lors de la réaction de formation de **28**.

**Q21-** Proposer un mécanisme pour l'hydrolyse en milieu acide de la fonction acétal du composé **28** (on utilisera une notation simplifiée pour **28**).

L'alcool primaire du diol **29** est ensuite réduit en alcane en deux étapes pour conduire au composé **31** qui est finalement transformé en iodure vinylique **3** (Schéma 6).

**Q22-** Donner la structure du composé **30**. Expliquer la régiosélectivité de cette réaction.

**Q23-** Quel type de réaction permet d'obtenir le composé **31** à partir du composé **30** ? Aurait-on pu utiliser de l'hydrure de sodium à la place du borohydrure de sodium ? Justifier.

Finalement, la (+)-tubélactomicine A (**1**) a été synthétisée, en quelques étapes, qui ne seront pas étudiées ici, par couplage, catalysé par le palladium, des composés **2** et **3** (Schéma 1, page 1) suivi de réactions de fonctionnalisation.

# Applications de la pervaporation à l'élimination d'eau

*La pervaporation est une alternative complémentaire à la distillation, qui est notamment bien adaptée à l'extraction d'un composé minoritaire. Elle permet alors une économie d'énergie importante par rapport à la distillation. Nous allons nous intéresser à l'application de la pervaporation dans deux procédés visant l'élimination d'eau dans un mélange : l'obtention d'éthanol absolu à partir d'un mélange eau-éthanol et le déplacement d'un équilibre d'estérification.*

Développée depuis les années 1960 à la fois aux USA et en Europe, la pervaporation est historiquement un procédé de séparation de mélanges liquides ; elle met à profit le transfert sélectif de matière à travers une membrane polymère organique ou inorganique de type zéolithe.[5] Au cours de cette opération, le flux de matière qui traverse la membrane est vaporisé puis récupéré en aval, en général par condensation sur une paroi froide : le liquide obtenu est appelé perméat ou pervaporat. Le liquide resté en amont est enrichi en composé ayant le moins diffusé au travers de la membrane : il est appelé rétentat.

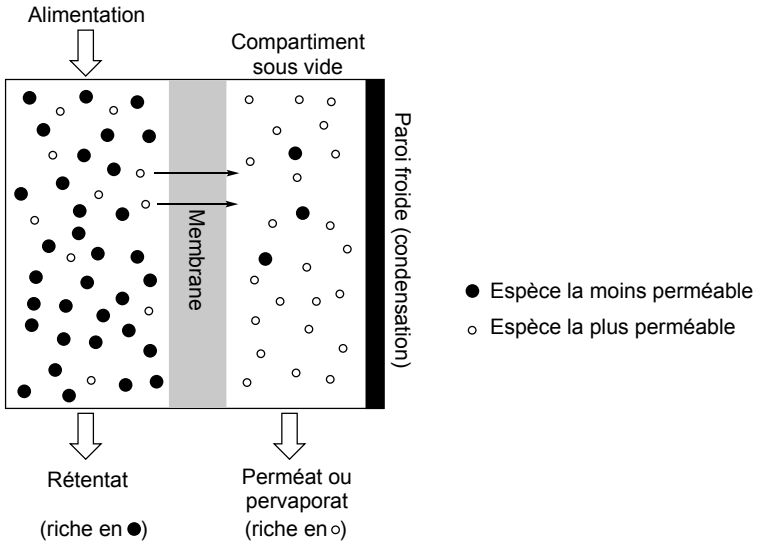



***Figure 1**. Schéma de principe de la pervaporation.*

Par rapport à la distillation, la pervaporation est particulièrement intéressante pour la séparation de composés ayant des volatilités voisines. En effet, alors que la distillation demande dans ce cas un nombre important de plateaux et un taux de reflux élevé entraînant une forte consommation énergétique liée aux vaporisations successives, la pervaporation permet, en un seul étage, de séparer majoritairement l'un des composés par vaporisation à travers la membrane, de préférence le composé minoritaire car la densité de flux est faible comparativement aux autres procédés membranaires.

## *Membrane de type zéolithe pour la pervaporation*

Les zéolithes sont des aluminosilicates solides poreux appelés également tamis moléculaires : les molécules passant au travers des pores de la zéolithe peuvent être séparées selon leur taille, les plus petites progressant plus rapidement dans la membrane. Le flux de matière dépend du volume poreux, qui correspond en moyenne à 45% du volume de la zéolithe. Nous nous intéressons plus particulièrement à une zéolithe de formule $Si_{96}O_{192}$ par maille, dont les paramètres de maille ont été déterminés (Tableau 1).

[5] C. Castel, E. Favre, S. Rode, D. Roizard, E. Carretier, C. Arnal-Hérault, R. Clément, A. Jonquières *Techniques de l'Ingénieur* **2020***,* J2820 v2, 1–27.

***Tableau 1**. Paramètres de maille de la zéolithe de formule $Si_{96}O_{192}$.*

| Côtés (pm) | | | Angles (°) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| a | b | c | α | β | γ |
| 2000 | 2000 | 1300 | 90 | 90 | 90 |

**Q24-** Calculer la masse volumique de cette zéolithe (en $g \cdot cm^{-3}$).

**Q25-** Calculer le volume poreux $V_p$, exprimé usuellement en $cm^3 \cdot g^{-1}$ de la zéolithe.

À partir du volume poreux et d'analyses cristallographiques, il a été possible de déterminer le diamètre des pores les plus grands de différentes zéolithes (Tableau 2).

***Tableau 2**. Valeurs du diamètre des pores les plus grandes d'une série de zéolithes.*

| Zéolithe | Diamètre des pores (pm) |
|---|---|
| ZMS-5 | 560 |
| Chabazite | 380 |
| Zéolithe Y | 740 |
| Zéolithe BETA | 770 |

**Q26-** À partir des données en annexe, estimer la taille approximative d'une molécule d'eau (pour simplifier les calculs, on considèrera l'eau comme une molécule linéaire).

**Q27-** Quelle(s) zéolithe(s) serai(en)t efficace(s) pour séparer un mélange eau-éthanol par pervaporation sur membrane zéolithe, sachant que la taille d'une molécule d'éthanol est de 0,47 nm ?

## *Application de la pervaporation à l'obtention d'éthanol absolu[5]*

La synthèse industrielle de l'éthanol conduit à l'obtention d'un mélange eau-éthanol de pourcentage massique allant de 10 à 25 % en éthanol suivant le procédé de synthèse. Pour obtenir de l'éthanol commercialisable, il est nécessaire de déshydrater la solution jusqu'à obtenir deux conditionnements usuels : l'éthanol à 95 % (en masse) et l'éthanol absolu (99,7 % en masse d'éthanol minimum). Dans un premier temps nous allons nous intéresser à la déshydratation de l'éthanol par distillation (Figure 2).

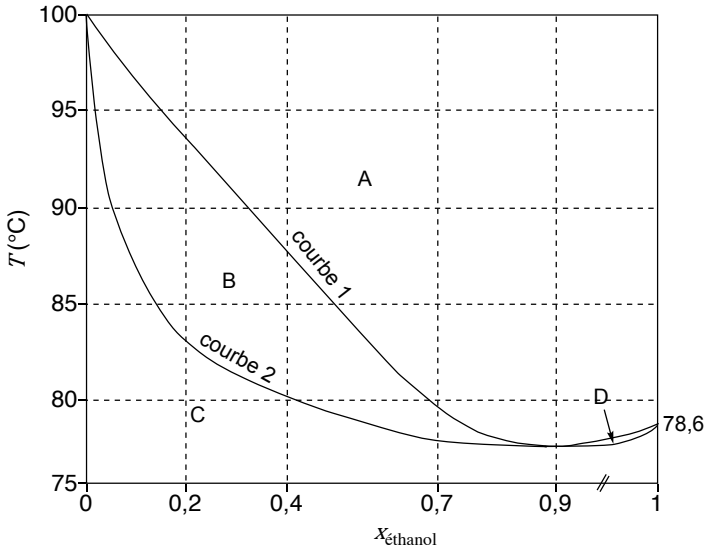



***Figure 2**. Diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol (P = 1 bar).*

**Q28-** Nommer les courbes et attribuer les différents domaines (Figure 2). Justifier le qualificatif « homoazéotropique » associé au mélange eau-éthanol.

**Q29-** Donner l'allure des courbes d'analyse thermique des mélanges de fraction molaire en éthanol ($x_{\text{éthanol}}$) de valeurs 0,10 et 0,9 en précisant les températures aux changements de pente.

**Q30-** Établir la formule reliant la fraction massique en éthanol ($\omega_{\text{éthanol}}$) à sa fraction molaire ($x_{\text{éthanol}}$).

**Q31-** Estimer la valeur de la fraction massique en éthanol au minimum des courbes.

**Q32-** La distillation fractionnée d'une solution eau-éthanol obtenue industriellement permet-elle d'obtenir de l'éthanol à 95 % en masse ou de l'éthanol absolu ? Justifier.

Afin d'évaluer l'efficacité des techniques de pervaporation et de distillation, il est courant d'utiliser un graphique commun aux deux techniques donnant l'évolution de la fraction massique $\omega_i'$ d'une espèce *i* transférée en aval du procédé (pervaporat ou distillat respectivement) par rapport à la fraction massique $\omega_i$ introduite en amont du procédé. Ces graphiques ont été tracés dans le cadre de l'élimination de l'espèce eau de mélanges eau-éthanol dans le cas d'une pervaporation et d'une distillation simple (après un unique équilibre liquide/vapeur, Figure 3).

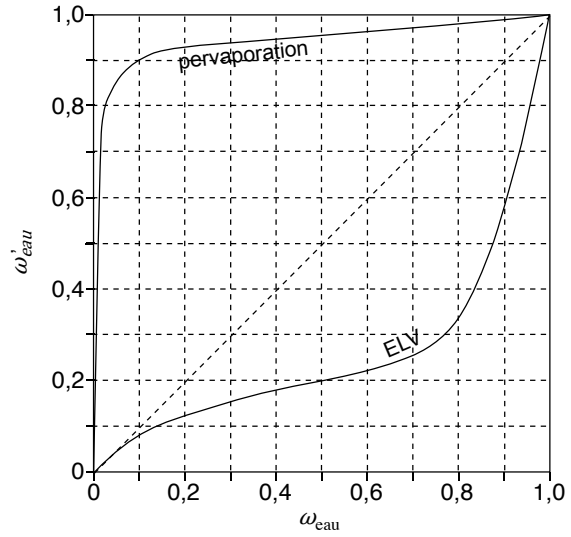



***Figure 3**. Fraction massique en eau $\boldsymbol{\omega'_{eau}}$ en sortie du dispositif dans la 1ère vapeur extraite pour la distillation (courbe du bas) et dans le pervaporat pour la pervaporation (courbe du haut) en fonction de la fraction massique en eau $\boldsymbol{\omega_{eau}}$ dans la solution eau-éthanol initiale.*

**Q33-** Par les informations qu'elle apporte, à quelle courbe du diagramme binaire eau-éthanol s'apparente la courbe ELV (Équilibre Liquide-Vapeur, Figure 3) ?

**Q34-** Déterminer la fraction massique en éthanol $\omega'_{éthanol(1)}$ de la première vapeur issue de la distillation d'une solution initiale à 25 % en éthanol.

À partir de la courbe ELV (Figure 3), il est aussi possible de suivre la composition de la vapeur lors d'équilibres liquide/vapeur successifs dans une colonne à distiller.

**Q35-** En considérant que la vapeur de composition $\omega'_{éthanol(1)}$ précédente se recondense et qu'un nouvel équilibre liquide/vapeur s'établit dans la colonne, déterminer la fraction massique $\omega'_{éthanol(2)}$ en éthanol de cette nouvelle vapeur.

**Q36-** Une opération similaire peut-être réalisée en plusieurs fois jusqu'à ce que le système atteigne l'homoazéotrope. En faisant appel aux caractéristiques d'un homoazéotrope, indiquer comment retrouver sa composition massique sur le graphique (Figure 3).

Pour une même solution eau-éthanol initiale à 25 % en éthanol, la pervaporation donne un résultat différent de la distillation.

**Q37-** À partir du graphique (Figure 3), montrer qualitativement que la pervaporation permet d'éliminer plus efficacement l'eau du mélange considéré que la distillation.

**Q38-** À partir de la Figure 4, déterminer le débit en entrée $D_{m,i}$ et le débit du pervaporat $D_{m,per}$ qui ont été nécessaires pour obtenir les fractions massiques affichées.

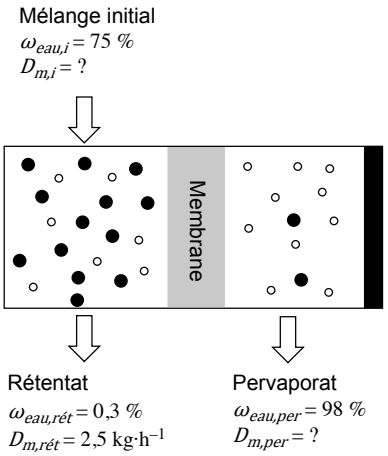



***Figure 4**. Caractéristiques en débit massique ($D_m$) et fraction massique de la pervaporation d'un mélange eau-éthanol.*

**Q39-** Conclure quant à la composition de l'éthanol commercialisable par pervaporation de la solution initiale : éthanol à 95% et/ou absolu ?

## *Application de la pervaporation à un déplacement d'équilibre*[6]

La pervaporation est une alternative intéressante à la distillation historiquement utilisée pour déplacer les équilibres de distillation (comme le Dean-Stark), tant en termes de nombre d'étapes de traitement qu'en coût énergétique. Cette technique a été mise en œuvre pour le déplacement de l'équilibre d'estérification de l'acide propanoïque par le propan-1-ol.

**Q40-** Écrire l'équation de la réaction d'estérification entre l'acide propanoïque et le propan-1-ol en formule topologique.

**Q41-** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K de cette réaction à partir des données thermodynamiques fournies en annexe (p 14).

**Q42-** Montrer que l'élimination d'eau est une stratégie intéressante pour favoriser la formation d'ester. La réponse sera argumentée en faisant appel à la notion de quotient réactionnel.

Dans le cadre d'une étude cinétique,[6] l'estérification est modélisée par deux actes élémentaires de sens opposés, de constantes de vitesse $k_1$ dans le sens direct et $k_{-1}$ dans le sens opposé. Les ordres partiels sont égaux à 1 pour l'alcool, l'acide carboxylique, l'eau et l'ester. La réaction se fait en présence d'un catalyseur (noté Cat), dont l'ordre partiel, noté $n$, caractérise la cinétique autant de l'étape directe que de l'étape indirecte. Les réactifs alcool et acide carboxylique sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

**Q43-** Exprimer la vitesse volumique $v$ de formation de l'ester en fonction de la concentration en acide carboxylique, en alcool, en ester, en eau, en catalyseur et des constantes de vitesse $k_1$et $k_{-1}$.

Afin de déterminer l'ordre partiel par rapport au catalyseur, différentes expériences ont été menées en faisant varier uniquement la concentration en catalyseur (Figure 5).

[6] M-O. David*, Déplacement d'une réaction chimique par pervaporation, Thèse de l'INPL, octobre 1991.*

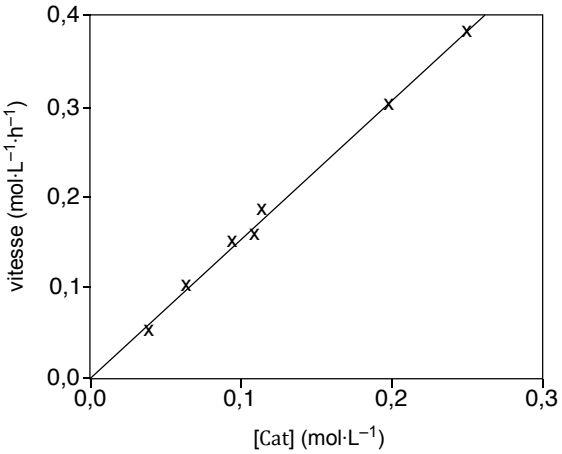



***Figure 5.*** *Variation de la vitesse de formation de l'ester avec la concentration en catalyseur.*

**Q44-** Estimer l'ordre partiel par rapport au catalyseur.

La température impacte la cinétique de la réaction d'estérification. Dans le cadre de la réaction d'estérification étudiée, l'évolution du logarithme de la constante de vitesse $k_1$ en fonction de la température peut être modélisée par l'expression :

$$\ln k_1 = -\frac{5700}{T} + 10$$

avec $T$ la température en Kelvin.

**Q45-** Déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'estérification.

**Q46-** En déduire que la loi cinétique globale de l'estérification répond à l'équation différentielle (**1**) :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \frac{n_0}{V}(1-X)^2[Cat] - k_{-1}\frac{n_0}{V}X^2[Cat] \quad (\mathbf{1})$$

où $X$ est le taux de conversion de l'acide carboxylique, $n_0$ la quantité initiale d'acide carboxylique et $V$ le volume du milieu réactionnel (considéré comme constant).

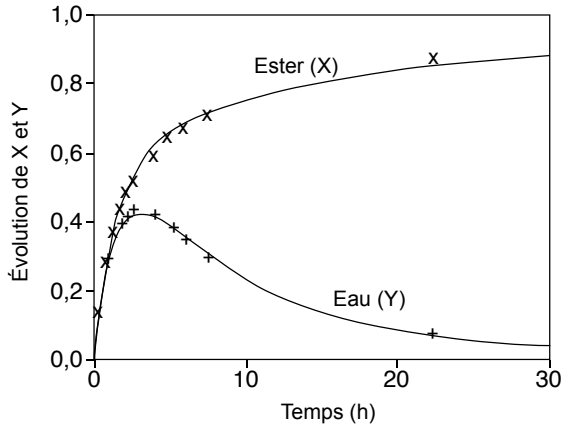
Lorsque l'estérification est menée en amont d'une membrane de pervaporation, qui permet d'extraire l'eau du milieu réactionnel, ce dernier peut être considéré comme étant le rétentat. Au bilan, sur un intervalle de temps $dt$, l'eau formée lors de l'estérification $dn_{eau\ formée}$ se répartit de la façon suivante : une partie $dn_{eau,rétentat}$ s'accumule dans le rétentat et l'autre partie traverse la membrane avec un flux $\phi$ dont l'étude montre qu'il est proportionnel à la quantité d'eau dans le rétentat : $\phi = a.n_{eau,rétentat}$ avec $\phi$ en mol·s$^{-1}$.

**Q47-** Montrer que la vitesse d'évolution globale de la quantité d'eau dans le rétentat au cours de l'estérification suit la loi cinétique (**2**) :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dX}{dt} - a\,Y \quad (\mathbf{2})$$

où $X$ est le taux de conversion de l'acide carboxylique et $Y$ le rapport de la quantité d'eau dans le rétentat sur la quantité initiale d'acide carboxylique ($Y = n_{eau,rétentat}/n_o$).

La résolution numérique du système formé des équations (**1**) et (**2**) permet d'obtenir l'évolution au cours du temps du taux de conversion en ester et du rapport de la quantité en eau dans le rétentat sur la quantité initiale d'acide (Figure 6).




Conditions expérimentales : mélange stœchiométrique des réactifs, APTS à 1 % en masse dans le mélange, T = 50 °C.

***Figure 6.*** *Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes théoriques donnant l'évolution du taux de conversion en ester (X) et du rapport de la quantité en eau dans le rétentat sur la quantité initiale d'acide (Y) en fonction du temps.*

**Q48-** Quel processus, de l'estérification ou de la pervaporation, impacte les premiers instants de l'évolution de la quantité d'eau ainsi que la fin de la courbe ? Justifier.

**Q49-** Estimer le rendement final en ester. Conclure sur l'efficacité de la pervaporation dans l'optimisation du rendement d'une estérification.

# Fin de l'épreuve

# Annexes

***Annexe 1**. Constantes usuelles et approximation de calculs.*

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A \approx 6.10^{23}$ mol$^{-1}$.

Constante des gaz parfaits $R \approx 8$ J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$.

Il sera considéré que $e^{10/8} \approx 4$.

***Annexe 2**. Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).*

| Espèce | Propan-1-ol$_{(\ell)}$ | Acide propanoïque$_{(\ell)}$ | Propanoate de propyle$_{(\ell)}$ | $H_2O_{(\ell)}$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^0$ (kJ·mol$^{-1}$) | –490 | –280 | –480 | –290 |
| $S_m^0$ (J·mol$^{-1}$·K$^{-1}$) | 160 | 160 | 260 | 70 |

***Annexe 3**. Constantes d'acidité à 25 °C (R est une chaine alkyle).*

$pK_a(RCO_2H/RCO_2^-) \approx 4$ ;
$pK_a(ROH/RO^-) \approx 17$ ;
$pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$ ;
$pK_a(H_2O/HO^-) = 14$ ;
$pK_a(RH/R^-) \approx 50$ ;
$pK_a(R_2NH/R_2N^-) \approx 36$ ;
$pK_a(EtO_2CCH_2R/\ EtO_2CCH^-R) \approx 25$.

***Annexe 4**. Constantes physicochimiques et autres.*

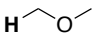
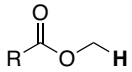
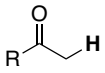
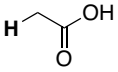
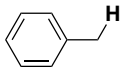
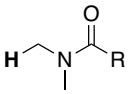
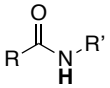
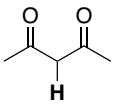
Masses molaires (g·mol$^{-1}$) : C = 12 ; O = 16 ; H = 1 ; Si = 28.

Numéro atomique : $Z$(Cl) = 17

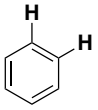
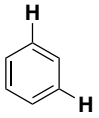
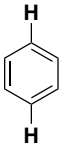
Densité de l'éthanol : $d$ = 0,8.

Rayons covalents : $r$(O) = 66 pm ; $r$(H) = 31 pm.

***Annexe 5**. RMN $^1H$ (gamme de déplacements chimiques).*[7]

| Proton | δ (ppm) | Proton | δ (ppm) |
|---|---|---|---|
|  | 0,8–1,3 |  | 3,4–4,2 |
|  | 1,5–2,4 |  | 3,9–5,2 |
|  | 1,9–3,1 |  | 4,5–7,2 |
|  | 1,9–2,8 |  | 6,5–9,0 |
|  | 2,3–2,9 |  | 9,0–10,5 |
|  | 2,3–3,7 |  | 6–10 |
|  | 3,3–4,2 |  | 10–12 |

***Annexe 6**. Constantes de couplage $^1H$–$^1H$ usuelles.*[7]

| Protons |  |  |  |  |  |  |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *J* (Hz) | 6–8 | 8–12 | 13–18 | 0–3 | 6–10 | 1–4 | 0–1 |

[7] E. Prestsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 4 edn. 2009.

# Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PC chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

## Chapitres liés à ce sujet

- Changements de phase de corps purs et mélanges binaires
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

## Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

**prepahelp.com/#essai**

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/mines/pc