

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont interdites.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

On admettra que toutes les solutions aqueuses utilisées sont idéales.

Données numériques :

- $\sqrt{2} = 1,414$; $\sqrt{3} = 1,732$; $\sqrt{5} = 2,236$; $\sqrt{7} = 2,646$; $\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,225$; $\sqrt{\frac{2}{3}} = 0,816$
- $\log 6 = 0,778$
- Produit ionique de l'eau à 298K : $K_e = 10^{-14}$

UTILISATION ET VALORISATION DE PRODUITS NATURELS

Les acides α -aminés sont des produits naturels très utiles à l'obtention de molécules chirales. Dans une première partie, nous nous intéresserons à leurs propriétés acido-basiques et complexantes, puis la synthèse et l'utilisation d'un catalyseur dérivant de la L-proline seront étudiées. Dans une seconde partie, nous analyserons le recyclage du dioxyde de carbone ce qui a une double fonction : protection du cadre de vie général terrestre et production d'une molécule simple, le méthanol, utilisable comme matière première ou comme combustible.

1. ACIDE AMINÉS

1.1. Acido-basité et complexation des acides aminés

La cystéine, acide aminé qui intervient dans la synthèse de la coenzyme A, joue un grand rôle dans le métabolisme humain, elle intervient aussi dans la synthèse de la mélanine. Les métaux lourds peuvent se lier à la cystéine (notée LH_2) ce qui perturbe le métabolisme. Cette partie se consacre donc à l'étude de la complexation des ions nickel (II) par le ligand L^{2-} .

Nous commençons tout d'abord par nous intéresser brièvement à un acide aminé plus simple que la cystéine, la sérine. Des informations sur la sérine et la cystéine sont données dans le document 1.

Document 1

La sérine

La sérine est un acide aminé de formule $HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$.

La forme totalement protonée de la sérine a pour formule $HO-CH_2-\overset{\oplus}{N}H_3-CH-COOH$
 C'est un diacide dont les constantes d'acidité sont telles que $pK_{A1} = 2,19$ et $pK_{A2} = 9,21$.

La cystéine

La cystéine est un acide aminé de formule $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$.

La forme totalement protonée de la cystéine a pour formule $\text{HS}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3-\text{CH}-\text{COOH}$
Cette forme est notée LH_3^+ , c'est l'ion cystéinium.

Extraits de « Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains » G. BERTHON, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 7, pp. 1117-1240, 1995

Dans cet article, l'auteur compare les travaux de plusieurs groupes de chercheurs, travaux ayant donné lieu à la publication de diverses valeurs de constantes de formation de complexes mettant en jeu des acides aminés.

- Propriétés acido-basiques
La première acidité de LH_3^+ est liée au groupe carboxyle $-\text{COOH}$.
Pour les acidités suivantes, il y a une incertitude pour le choix des ordres d'acidité des deux autres groupes ($-\text{NH}_3^+$ et $-\text{SH}$).
Les valeurs retenues pour les constantes d'acidité (K_A) à 25 °C sont telles que :
 - $\text{LH}_3^+/\text{LH}_2^+$: $\text{p}K_{A1} = 1,71 \pm 0,03$
 - $\text{LH}_2^+/\text{LH}^-$: $\text{p}K_{A2} = 8,36 \pm 0,03$
 - $\text{LH}^-/\text{L}^{2-}$: $\text{p}K_{A3} = 10,75 \pm 0,5$
- Complexes entre Ni^{2+} et L^{2-}
Les équilibres entre Ni^{2+} et la cystéine ont été étudiés par plusieurs groupes d'auteurs. Un accord acceptable est noté pour la constante de formation du complexe $[\text{NiL}_2]^{2-}$ à 20 °C : $\log \beta_2 = 20,18 \pm 0,03$. La formation de $[\text{NiL}_2]^{2-}$ à partir de $[\text{NiL}]$ est plus favorisée que celle du complexe $[\text{NiL}]$ à partir de Ni^{2+} aqueux, ainsi $[\text{NiL}]$ est une espèce minoritaire à toutes les concentrations. L'existence de complexes polynucléaires $[\text{Ni}_2\text{L}_3]^{2-}$ et $[\text{Ni}_3\text{L}_4]^{2-}$ semble probable mais les conditions expérimentales utilisées diffèrent pour les quelques groupes d'auteurs qui ont mentionné cette possibilité, ce qui rend impossible toute estimation d'une valeur moyenne réaliste des constantes de formation.

-
- 1.1.1. Donner les formules développées des espèces prédominantes dérivant de la sérine en fonction du pH.
 - 1.1.2. La cystéine a une structure très voisine de la sérine mais au lieu d'un groupe hydroxyle ($-\text{OH}$), elle présente un groupe sulfhydryle ($-\text{SH}$). Le groupe $-\text{SH}$ présentant des propriétés acido-basiques dans l'eau, la cystéine donne une tribase (notée L^{2-}) en milieu basique (voir document 1).
 - 1.1.2.1. Donner les formules semi-développées de LH_2 , LH^- et L^{2-} , s'il y a plusieurs possibilités, les indiquer. *À partir de maintenant, sauf précision contraire, on n'utilisera pas les formules semi-développées mais les notations simplifiées LH_3^+ , LH_2^+ ,...*
 - 1.1.2.2. Placer, sur un axe gradué en pH, les domaines de prédominance des espèces dérivant de la cystéine. On considère qu'une espèce est prédominante dès lors qu'elle est majoritaire.
 - 1.1.3. Dans une publication récente (Rivas-Enterrios J., Ambard C., *BUP*, Vol 108, N° 964, Mai 2014, pages 797-818), le dosage pH-métrique d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de cystéinium additionnée de 10 mL d'eau par une solution de soude de concentration $C = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a été présentée. La courbe est reportée figure 1 page 3.
 - 1.1.3.1. Interpréter la courbe en donnant les équations des réactions de dosage dans les différents domaines. Calculer les constantes d'équilibre et justifier que les sauts de pH soient plus ou moins marqués.
 - 1.1.3.2. Calculer la concentration C_0 .
 - 1.1.3.3. On recherche un intervalle de confiance à 95 % pour l'estimation de la valeur de C_0 . On commence par rechercher l'incertitude-type u_{C_0} sur l'estimation de C_0 . Les incertitudes-types intervenant dans le calcul de u_{C_0} sont
 - pour V_0 : $u_{V_0} = 0,015 \text{ mL}$;
 - pour C : $u_C = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - pour le volume à la première équivalence : $u_{V_{E1}} = 0,05 \text{ mL}$.

FIGURE 1 – Dosage d'un volume $V_0 = 10,0$ mL de la solution de chlorure de cystéinium de concentration C_0 (additionnée de 10 mL d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

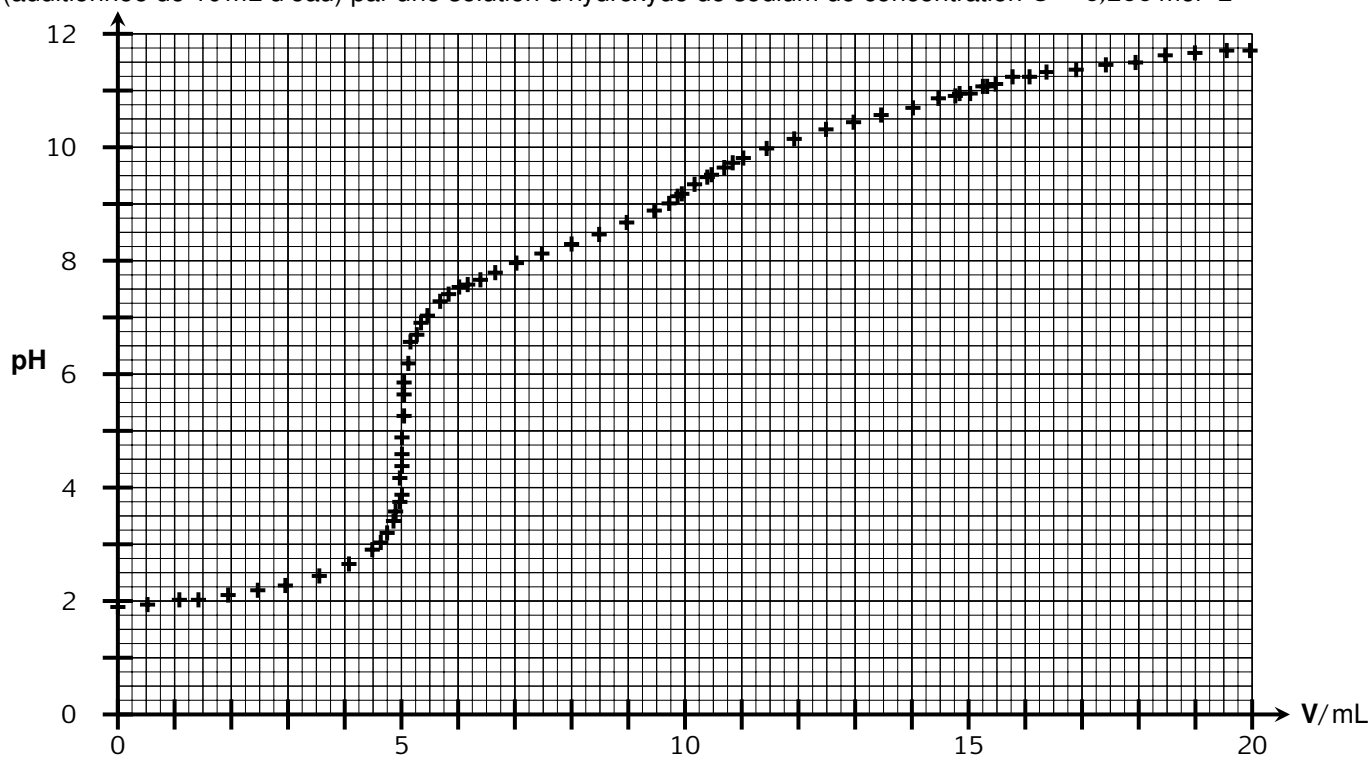
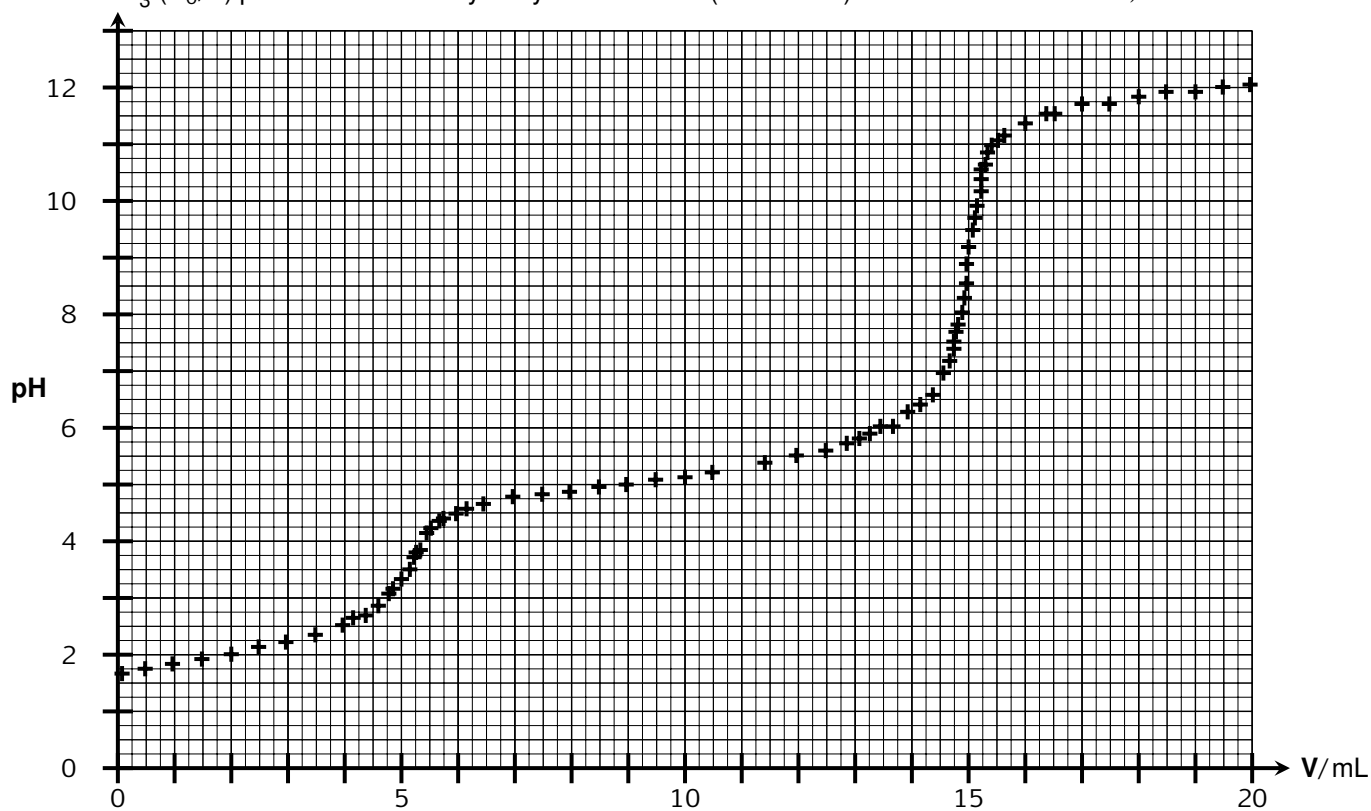
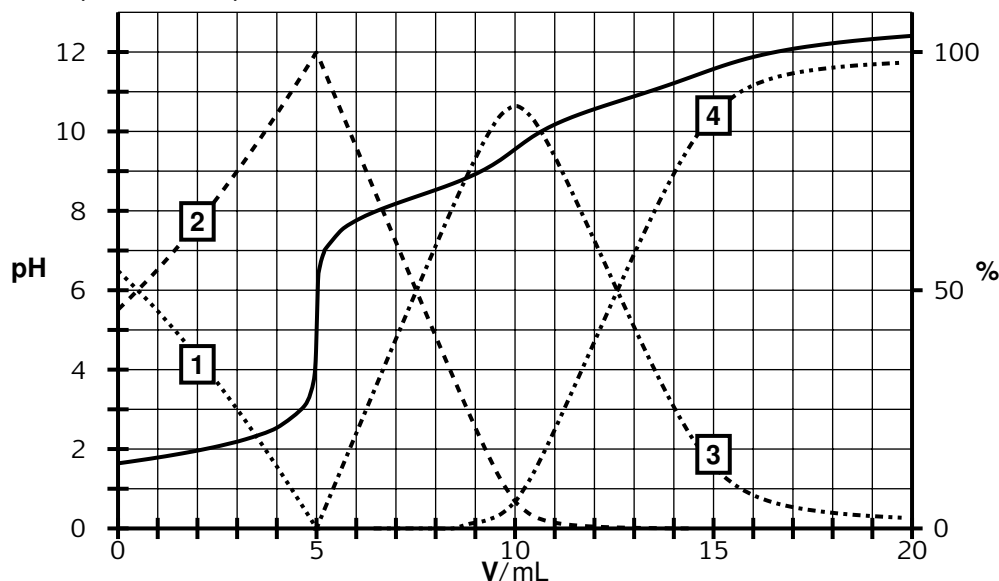


FIGURE 2 – Dosage de $V_0 = 10,0$ mL de la solution de $\text{LH}_3^+ + \text{Cl}^- (C_0)$ et de $V_0 = 10,0$ mL d'une solution de $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- (C_0/2)$ par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



D'après Rivas-Enterrios J., Ambard C., *BUP*, Vol 108, N° 964, Mai 2014, pages 797-818.

- 1.1.3.3.1. Donner l'expression littérale de $\frac{u_{C_0}}{C_0}$ en fonction des incertitudes-types u_{V_0} , u_C et $u_{V_{E1}}$ ainsi que de C , V_0 et V_{E1} .
- 1.1.3.3.2. Faire un calcul numérique approché de u_{C_0} . Indiquer sur quels facteurs il conviendrait d'agir pour améliorer la précision du dosage.
- 1.1.3.3.3. En prenant un facteur d'élargissement de 2, donner l'intervalle de confiance à 95 % pour l'estimation de C_0 .
- 1.1.3.4. On cherche à retrouver les valeurs des pK_A de LH_3^+ à partir de la courbe expérimentale donnée figure 1 page 3. Pour choisir les points qui permettront cette détermination, le dosage a été simulé avec les mêmes valeurs des concentrations de l'acide titré et de la soude titrante et en prenant comme valeurs des pK_A celles données dans le document 1. Cette simulation est donnée ci-après, les courbes 1 à 4 sont les courbes de répartition des espèces dérivant de LH_3^+ . Attribuer ces courbes aux espèces correspondantes.



Donner la valeur **expérimentale** des pK_A pouvant être déterminés à partir du dosage de la solution de LH_3^+ par la soude (figure 1 page 3).

Pour le(s) pK_A ne pouvant être déterminé(s) expérimentalement par lecture directe sur la courbe, donner une explication à cette impossibilité de relevé direct.

- 1.1.4. Pour étudier la complexation des ions Ni^{2+} par le ligand L^{2-} , on réalise le dosage d'un mélange de $V_0 = 10,0\text{ mL}$ de la solution de chlorure de cytéinium de concentration C_0 préalablement titrée et de $V_0 = 10,0\text{ mL}$ d'une solution de nitrate de nickel (Ni^{2+}) de concentration $C_0/2$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 0,200\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe de dosage est présentée figure 2 page 3.
- 1.1.4.1. Indiquer le protocole à mettre en œuvre pour préparer $100,0\text{ mL}$ d'une solution de nitrate de nickel de concentration $C_0/2$.
On dispose de nitrate de nickel solide. La masse molaire de $Ni(NO_3)_2$ est $M = 182,7\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 1.1.4.2. Montrer qu'avant le dosage, la complexation des ions Ni^{2+} par L^{2-} peut être supposée négligeable.
- 1.1.4.3. On suppose que la complexation est encore négligeable dans la première partie du dosage (V compris entre 0 et $5,0\text{ mL}$). Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans cette première partie.
- 1.1.4.4. Écrire l'équation de la réaction en jeu dans la deuxième partie du dosage (V compris entre $5,0$ et $10,0\text{ mL}$), en supposant que seul un complexe se forme. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction de la constante de formation β du complexe, des constantes d'acidité de LH_3^+ et du produit ionique de l'eau.
- 1.1.4.5. On souhaite déterminer la constante de formation de l'unique complexe qui se forme au cours du dosage à partir des coordonnées d'un point de la courbe judicieusement choisi.
Parmi les points suivants
- $V = 5,0\text{ mL}$;
 - $V = 10,0\text{ mL}$;
 - $V = 15,0\text{ mL}$;

indiquer lequel est le plus pertinent pour répondre à l'objectif proposé, justifier.

Au point choisi,

- donner la relation entre les concentrations en complexe et en ions Ni^{2+} ;
- rechercher l'espèce prépondérante entre LH_3^+ , LH_2 , LH^- et L^{2-} et montrer que la concentration de cette espèce égale à $\frac{C_0}{6}$.

En déduire l'expression de $\log \beta$ (où β est la constante de formation du complexe) en fonction de C_0 , du pH au point considéré et des constantes d'acidité de LH_3^+ . Donner la valeur approchée de $\log \beta$ et conclure.

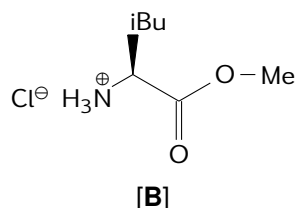
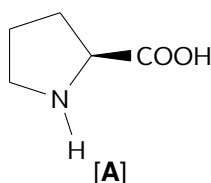
1.2. Synthèse et utilisation d'un catalyseur dérivant de la proline

Pour réaliser des synthèses énantiosélectives à partir de molécules non chirales, il est nécessaire de faire intervenir des agents chiraux, par exemple des catalyseurs. Ainsi, V. K. Singh et ses collaborateurs ont développé des catalyseurs dérivant de la L-proline. Ces catalyseurs sont actifs par exemple pour des aldolisations énantiosélectives.

Dans les questions qui suivent, les représentations utilisées pour les molécules demandées devront, sauf précision contraire, montrer l'arrangement spatial au niveau des centres stéréogéniques.

1.2.1. Synthèse du catalyseur

Les réactifs utilisés pour la synthèse étudiée ici, présentée par W. Harnying, N. Duangdee et A. Berkesel (*Org. Synth.*, 2014, 91, 137-149) sont la L-proline (notée [A]) et l'ester méthylique du chlorhydrate de la L-leucine (noté [B]) représentés ci-dessous.



iBu représente le groupe isobutyle ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$) et Me le groupe méthyle.

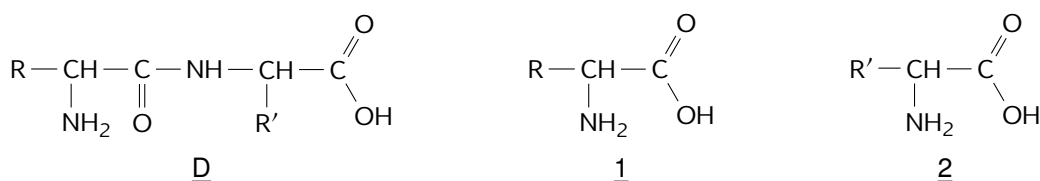
- 1.2.1.1. Donner, en justifiant brièvement, les descripteurs stéréochimiques des centres stéréogéniques de [A] et de [B].
- 1.2.1.2. Proposer une méthode aussi efficace que possible de formation de [B] à partir de la L-leucine ($\text{iBu}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$) : préciser les réactifs et les conditions opératoires. *Le mécanisme réactionnel n'est pas demandé.*
- 1.2.1.3. La première partie de la synthèse du catalyseur est l'action du bromure de phénylmagnésium ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{Mg}-\text{Br}$) sur [B]. Le protocole est le suivant.

- Dans un ballon bicol, introduire 50 mmol de [B] et 50 mL d'éthoxyéthane, adapter un réfrigérant et une ampoule de coulée. Refroidir à $0-5^\circ\text{C}$. Introduire 83 mL de la solution de bromure de phénylmagnésium à $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'ampoule de coulée. Ajouter goutte à goutte cette solution en 10 min, tout en agitant.
 - Agiter le mélange à froid, puis à température ambiante pendant une nuit.
 - Refroidir, puis ajouter doucement 150 mL d'une solution aqueuse à 10 % de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$).
 - Le solide formé est dissous par ajout d'éthanoate d'éthyle.
 - Les phases aqueuse et organique (solvant : éthanoate d'éthyle) sont séparées, la phase aqueuse est extraite 2 fois par 100 mL d'éthanoate d'éthyle.
 - Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution aqueuse d'hydrogénoacarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$), puis à l'eau, puis à l'eau salée ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$).
 - La phase organique est traitée par du sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, elle est passée à l'évaporateur rotatif : un solide jaune, noté [C], est obtenu.
- Propriétés acido-basiques de HCO_3^- et NH_4^+
 - $\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$: $\text{p}K_{\text{A}1} = 6,2$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: $\text{p}K_{\text{A}2} = 10,3$
 - $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$: $\text{p}K_{\text{A}} = 9,2$
 - Masse volumique de l'éthanoate d'éthyle : $\rho = 0,9245 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

- 1.2.1.3.1. Faire un schéma annoté du montage mis en œuvre pour la synthèse. Proposer un moyen pour atteindre une température de l'ordre de 0 à 5 °C.
- 1.2.1.3.2. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction se déroulant avant l'ajout de la solution de chlorure d'ammonium. Montrer que la quantité de bromure de phénylmagnésium doit être au moins 4 fois plus importante que celle de [B].
- 1.2.1.3.3. Expliquer le rôle de la solution de chlorure d'ammonium.
- 1.2.1.3.4. Préciser ce que contient chacune des deux phases en présence juste après l'ajout de l'éthanoate d'éthyle. Indiquer dans quelle pièce de verrerie il convient de transférer ces phases en vu de leur traitement ultérieur.
- 1.2.1.3.5. Lors du traitement du brut réactionnel le groupe $-\text{NH}_3^+$ est transformé en groupe $-\text{NH}_2$, identifier l'étape du protocole au cours de laquelle cette transformation se produit. Écrire l'équation de la réaction associée.
- 1.2.1.3.6. Donner la formule du produit [C].
- 1.2.1.4. La synthèse du catalyseur nécessite des étapes similaires à celles nécessaires à la synthèse d'un dipeptide. Le document 2 ci-après présente la problématique du couplage entre deux acides aminés. Les informations qu'il contient seront utilisées pour comprendre par analogie certaines étapes de la synthèse du catalyseur étudié ici.

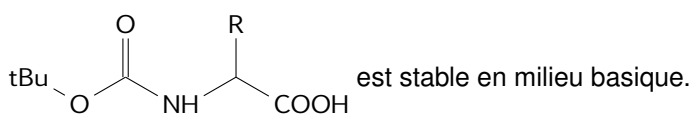
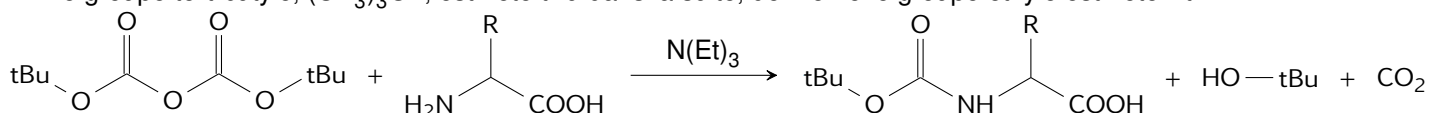
Document 2 – Couplage entre deux acides aminés

Pour obtenir le dipeptide D (voir ci-dessous) et lui seulement à partir de deux acides α -aminés, 1 et 2, il faut protéger la fonction amine de 1 et la fonction acide carboxylique de 2, et activer la fonction acide carboxylique de 1.



Protection et déprotection de la fonction amine de 1

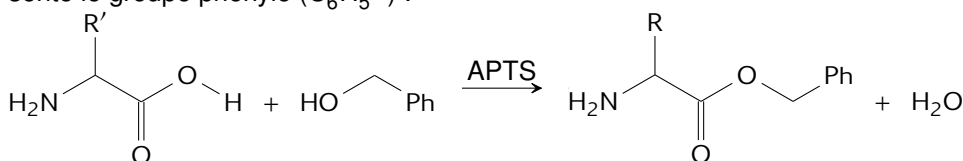
La réaction entre le dicarbonate de di-*tert*-butyle et la fonction amine est mise en œuvre. Le groupe *tert*-butyle, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, est noté tBu dans la suite, de même le groupe éthyle est noté Et.



Il donne $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ s'il est traité par une solution aqueuse acide.

Protection de la fonction acide carboxylique de 2

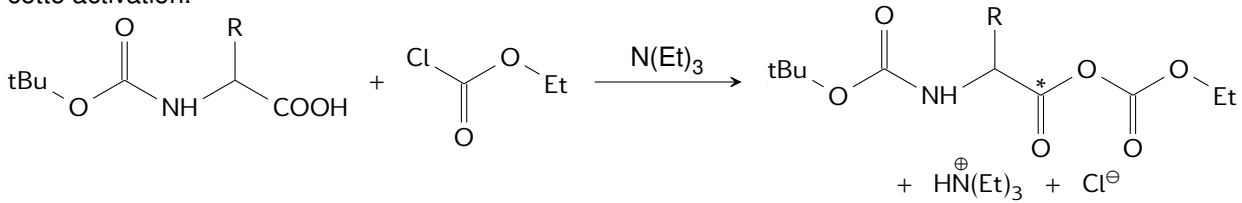
La fonction acide carboxylique est transformée en fonction ester par réaction avec $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OH}$, où Ph représente le groupe phényle (C_6H_5-) :



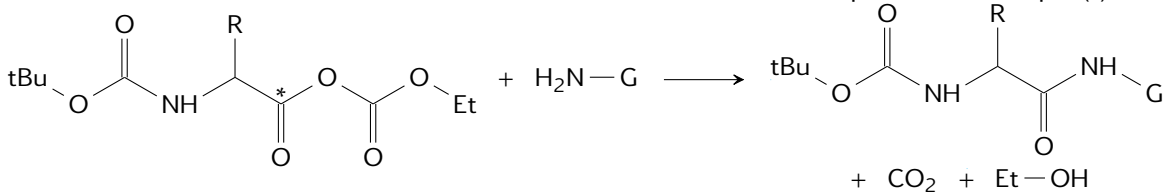
APTS : acide paratoulènesulfonique.

Activation de la fonction acide carboxylique de 1

La réaction entre un acide aminé (dont la fonction amine est protégée) et le chloroformiate d'éthyle permet cette activation.

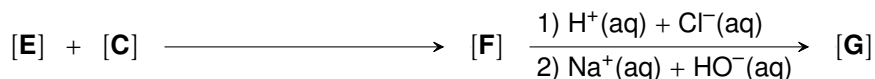
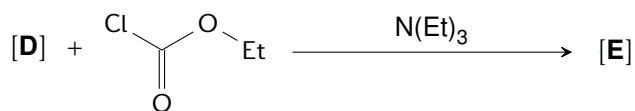
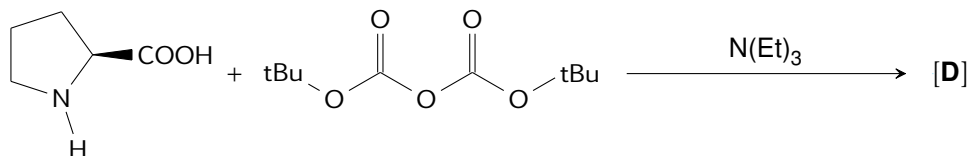


La fonction amine est très réactive vis à vis du carbone fonctionnel marqué d'un astérisque (*).



G représente un groupe quelconque.

- 1.2.1.4.1. Indiquer le produit obtenu par réaction entre un acide carboxylique (R-COOH) et une amine (R'-NH₂).
- 1.2.1.4.2. Indiquer ce que signifie l'expression « activation du groupe carboxyle de l'acide carboxylique ». Une autre façon d'activer le groupe carboxyle de l'acide carboxylique est de faire réagir l'acide avec le chlorure de thionyle (SOCl₂) pour obtenir un dérivé d'acide carboxylique. Écrire l'équation de cette réaction. Donner le mécanisme de la réaction entre ce dérivé d'acide et une amine en présence de pyridine.
- 1.2.1.4.3. Expliquer pourquoi la transformation de la fonction acide carboxylique en fonction ester est une protection de la fonction acide carboxylique lors de la réaction entre 2 estérifié et une amine.
- 1.2.1.5. La synthèse du catalyseur se fait en plusieurs étapes qui se succèdent dans le même ballon, il s'agit d'un couplage entre [C] et la L-proline [A] pour former une fonction amide. Comme la réaction directe ne conduit pas à l'amide souhaité, on doit d'abord transformer les fonctions amine et acide carboxylique de la L-proline avant de l'opposer à [C]. La stratégie mise en œuvre s'inspire de celle développée pour la synthèse d'un dipeptide. Elle est présentée ci-dessous.



- 1.2.1.5.1. Donner la formule du produit [D].
- 1.2.1.5.2. Écrire l'équation de la réaction entre [D] et la triéthylamine (N(Et)₃). L'anion obtenu réagit selon une addition nucléophile suivie d'une élimination sur le chloroformiate d'éthyle (Cl-CO-O-Et), écrire le mécanisme réactionnel et donner la formule de [E].
- 1.2.1.5.3. Donner les formules des composés [F] et [G].
- 1.2.1.5.4. Expliquer pourquoi il n'a pas été nécessaire de protéger la fonction alcool de [C] lors de sa réaction avec [E].
- 1.2.1.5.5. Indiquer combien de stéréoisomères de [G] sont obtenus et s'il(s) est (sont) chiral (chiraux).

1.2.2. Aldolisation croisée énantiosélective

On envisage la réaction d'aldolisation entre le butanal et le 2-méthylpropanal.

1.2.2.1. Indiquer le(s) réactif(s) nécessaire(s) pour réaliser une réaction d'aldolisation entre le butanal et le 2-méthylpropanal. Écrire les formules de tous les produits qu'on peut obtenir (sans préciser la stéréochimie). Proposer un mécanisme réactionnel pour l'obtention d'un des produits.

1.2.2.2. Pour obtenir sélectivement un seul énantiomère d'un seul des produits, H. Kymälä, A. Neuvonen, R. Jokela proposent d'utiliser un catalyseur de Singh [G] (*International Journal of Organic Chemistry*, 2013, 3, 162-167). Ainsi, lorsque le 2-méthylpropanal est dissous dans du diméthylformamide (DMF), en présence d'un peu d'eau, de [G] et d'acide éthanóique, l'addition de butanal en solution dans le DMF à une température de l'ordre de 0 °C conduit à l'obtention d'un composé [H] dont on donne deux des signaux du spectre de RMN du ¹H.

- $\delta = 9,17$ ppm comptant pour 1 H : doublet
- $\delta = 3,59$ ppm comptant pour 1 H : triplet (en fait un doublet de doublets avec les 2 constantes de couplage égales)

Les autres signaux, répartis entre 2,40 et 0,94 ppm, ne sont pas fournis car ils sont plus difficiles à interpréter.

Grâce aux informations de RMN, donner la formule de l'isomère majoritaire [H].

L'énantiomère majoritaire a tous ses centres stéréogéniques de configuration S. Le représenter.

Données spectrales : RMN du ¹H : gamme de déplacements chimiques

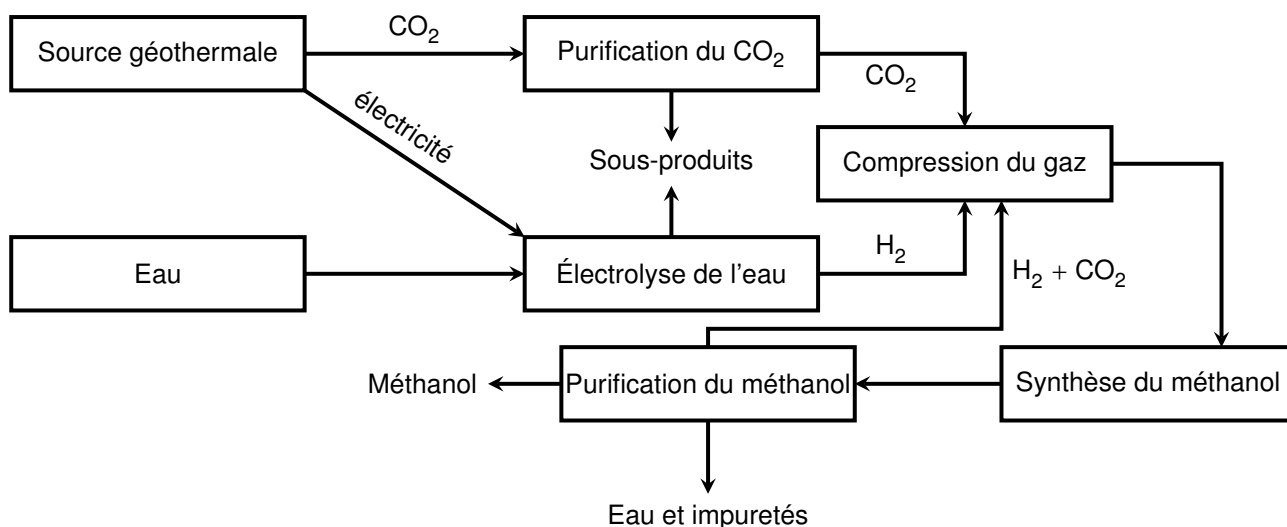
| | | | | | |
|----------------|---------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------|
| | CH ₃ -C- | -CH ₂ -C- | -CH ₂ -CO- | -CH ₂ -O- | -CH-C- |
| δ / ppm | 0,9 | 1,3 | 2,2 - 2,4 | 3,4 - 3,6 | 1,5 |
| | -CH-CO- | -CH-O- | R-CH=O | R-OH | -C=C-H |
| δ / ppm | 2,5 - 2,7 | 3,5 - 3,9 | 9,5 - 10,5 | 0,7 - 5,5 | 4,5 - 6,0 |

R- représente un radical aliphatique.

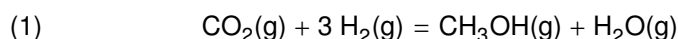
2. RECYCLAGE DU DIOXYDE DE CARBONE EN MÉTHANOL

Afin de diminuer la quantité de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère, responsable de l'augmentation de la température moyenne à la surface de la terre, des programmes de transformation du CO₂ en méthanol sont développés, le méthanol étant un produit valorisable. Depuis 2011, l'usine Carbon Recycling International située à Svartsengi en Islande produit du méthanol à partir du dioxyde de carbone piégé dans des sources de vapeur (émissions géothermiques). Le document 3 présente le schéma général de fonctionnement de l'usine.

Document 3 – Schéma de fonctionnement de l'usine de production de méthanol



La réaction en jeu dans l'unité de production est



La réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs contenant des oxydes de cuivre et de zinc déposés sur alumine.

On donne les enthalpies standard de formation des constituants à 298K et les températures d'ébullition sous la pression atmosphérique :

| Constituant | CO ₂ (g) | H ₂ (g) | CH ₃ OH(g) | H ₂ O(g) |
|--|---------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|
| $\Delta_f H^\circ / [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ | -393,5 | 0 | -201,5 | -241,8 |
| $T_{\text{eb}} / [\text{K}]$ | | | 338 | 373 |

La constante de l'équilibre (1) vaut $K^\circ = 5,0 \times 10^{-5}$ à 500K.

2.1. Le sous-produit de la purification du CO₂ est du sulfure d'hydrogène, il ne doit pas être rejeté. Un autre sous-produit est obtenu lors de l'électrolyse de l'eau, donner sa formule.

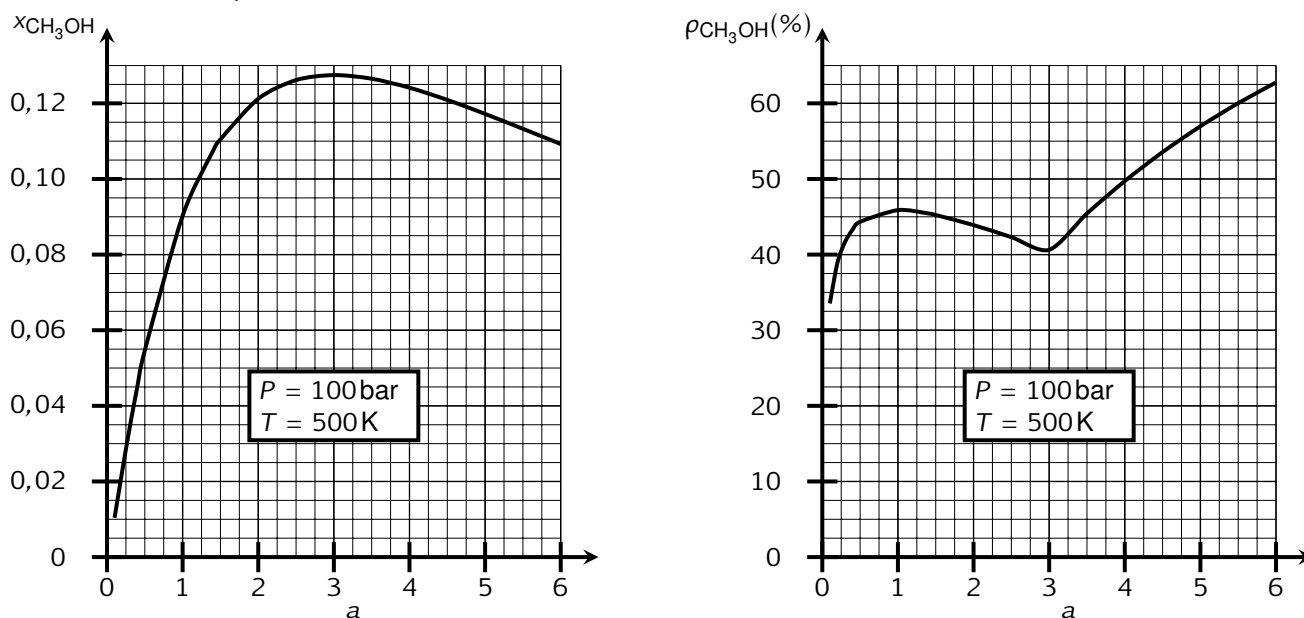
2.2. On cherche à optimiser la synthèse du méthanol afin d'avoir le moins de perte possible en réactifs (CO₂ et H₂).

Le mélange initial contient du dioxyde de carbone et du dihydrogène en proportions variables, on appelle a le rapport de la quantité initiale de H₂ sur la quantité initiale de CO₂(g) : $a = \frac{n_{\text{H}_2, \text{i}}}{n_{\text{CO}_2, \text{i}}}$.

À partir des données thermodynamiques sur la réaction (1), on représente d'une part le rendement $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en méthanol à l'équilibre en fonction de a , d'autre part, la fraction molaire $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ à l'équilibre. Les courbes obtenues sont données figure 3.

D'autre part, comme le montre le document 3, le dioxyde de carbone et le dihydrogène non transformés à l'issue de la synthèse sont renvoyés à l'unité de compression du gaz.

FIGURE 3 – Rendement $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (en %) et fraction molaire $x_{\text{CH}_3\text{OH}}$ en méthanol à l'équilibre, à une température $T = 500\text{K}$ et sous la pression $P = 100\text{bar}$



Analyser l'ensemble des données présentées afin de répondre aux questions suivantes.

2.2.1. Proposer une proportion optimale entre CO₂ et H₂ à l'état initial, c'est-à-dire choisir une valeur pour a . Ce choix devra être justifié, entre autres en s'interrogeant sur les proportions à l'équilibre entre CO₂ et H₂ permettant le recyclage des gaz non transformés le plus simple à mettre en œuvre.

- 2.2.2.** Dénombrer les degrés de liberté du système. Indiquer sur quels paramètres intensifs il est possible d'agir, dans quel sens il faut le faire pour favoriser la synthèse du méthanol, analyser les conséquences qui peuvent découler de ces choix.
- 2.2.3.** Pour la proportion choisie à la question 2.2.1 et à la température $T = 500\text{K}$, rechercher la pression requise pour avoir un rendement de 50 % pour la synthèse du méthanol sur un cycle de synthèse.
- 2.2.4.** Indiquer alors la valeur de la fraction molaire en méthanol dans le mélange gazeux à l'équilibre.
- 2.2.5.** Proposer une méthode de purification du méthanol.

Fin de l'énoncé