

SESSION 2020

**AGRÉGATION
CONCOURS EXTERNE**

**Section : PHYSIQUE-CHIMIE
Option : CHIMIE**

COMPOSITION DE CHIMIE

Durée : 5 heures

Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.

Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.

NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.

Électrosynthèse : principe et applications en synthèse organique

L'électrosynthèse est une méthode de synthèse utilisant un procédé électrolytique, l'électrolyse, qui permet la réalisation d'une transformation non spontanée en générant un courant électrique dans une cellule par application d'une tension aux bornes de deux électrodes. Plusieurs procédés industriels courants de synthèse minérale sont des procédés électrolytiques (productions d'aluminium, de dichlore, d'hypochlorite de sodium, etc) mais des électrolyses sont aussi mises en œuvre en synthèse organique.

Ce sujet, consacré essentiellement à l'électrosynthèse, aborde successivement le principe de l'électrolyse sur un exemple simple d'électrosynthèse minérale, l'étude d'une synthèse organique totale mettant en jeu une électrolyse dans une étape clé et des aspects industriels de l'électrosynthèse. Le plan du sujet est le suivant :

Partie I : Principe de l'électrolyse : synthèse de l'hypochlorite de sodium

Partie II : Utilisation de procédés électrochimiques en synthèse organique

- A. Présentation de l'électrosynthèse organique
- B. L'électrosynthèse en synthèse totale : synthèse de l'alliacol A
 - B1. Synthèse de l'alliacol racémique
 - B2. Synthèse asymétrique de l'alliacol A

Partie III : Procédé industriel d'électrosynthèse organique : synthèse de l'adiponitrile

- A. Hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile en adiponitrile
 - A1. Purification préalable de l'acrylonitrile
 - A2. Etude thermodynamique et cinétique de l'hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile au laboratoire
 - A3. Hydrodimérisation en continu dans une cellule industrielle
- B. Autre voie de synthèse de l'adiponitrile : l'hydrocyanation du butadiène

En annexe se trouve l'ensemble des données utiles à la résolution.

Certaines questions ouvertes nécessitent de développer des démarches de résolution en autonomie ; leur part dans le barème prend en compte la durée nécessaire à leur résolution.

L'importance de la communication écrite pour un futur enseignant conduit à exiger de la clarté dans la présentation, la rédaction et le tracé des schémas. La concision dans les réponses et la rigueur dans le vocabulaire scientifique sont des qualités prises en compte dans l'évaluation.

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

Partie I : Principe de l'électrolyse : synthèse de l'hypochlorite de sodium

Cette partie étudie le principe de l'électrolyse sur l'exemple de l'électrolyse de l'eau de mer pour obtenir une solution aqueuse diluée d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$). Ce procédé permet par exemple de traiter l'eau de mer avant son utilisation dans une usine de dessalement ou comme fluide réfrigérant dans une centrale de production d'électricité. L'action biocide des ions hypochlorite empêche alors le développement de microorganismes ou d'algues dans les installations.

Caractéristiques d'une cellule d'électrolyse industrielle fonctionnant en régime permanent¹:

- aires identiques de la cathode et de l'anode : 120 dm^2
- $\text{pH} = 8,0$
- température : 20°C
- densité de courant : $3,3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
- tension aux bornes de la cellule : $3,7 \text{ V}$
- débit d'eau de mer entrant : $3,6 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
- production d'hypochlorite de sodium : $503 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$
- teneur en chlorure de sodium de l'eau de mer : $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- cathode et anode de titane platiné

1. Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la formation des ions hypochlorite. À quelle électrode a-t-elle lieu ?
2. Quelle est la réaction électrochimique principale ayant lieu à l'autre électrode ?
3. Quel est le taux de conversion des ions chlorure en ions hypochlorite à la sortie de la cellule industrielle d'électrolyse étudiée ?
4. Déterminer la tension minimale d'électrolyse à imposer aux bornes de la cellule industrielle étudiée, en supposant que la composition de la solution contenue dans la cellule est identique à celle de la solution sortant de la cellule. Comparer ce résultat à la tension effectivement appliquée.
5. Définir le rendement faradique de production d'hypochlorite de sodium et déterminer celui-ci pour la cellule d'électrolyse industrielle étudiée.
6. Identifier les réactions parasites susceptibles de se produire aux deux électrodes. Comment interpréter la bonne sélectivité de cette électrolyse ?
7. Représenter l'allure des courbes courant-potentiel pour tous les couples présents (ceux intervenant dans la réaction d'électrolyse et les autres) en précisant les potentiels d'équilibre. Illustrer sur le schéma le fonctionnement de la cellule d'électrolyse industrielle lorsqu'un courant i circule dans celle-ci.

¹ US Pat. 3766045

Partie II : Utilisation de procédés électrochimiques en synthèse organique

A. Présentation de l'électrosynthèse organique

L'électrosynthèse organique repose sur la réactivité des substrats organiques vis-à-vis des électrons fournis par le biais d'une électrode (anode ou cathode) ; on observe alors une oxydation ou une réduction du substrat.

Ces réactions d'électrosynthèse organique se déroulent dans des réacteurs électrochimiques comparables à la cellule électrolytique étudiée dans la partie I, avec ou sans séparation des deux compartiments. Deux exemples de réactions d'électrosynthèse organique figurent ci-après.

Exemple 1 : oxydation de Shono, électrosynthèse permettant d'obtenir un ion iminium à partir d'une amine, en cellule électrochimique non divisée.

Ce procédé, développé à partir de 1975, a été l'un des plus étudiés et utilisés jusqu'à nos jours.

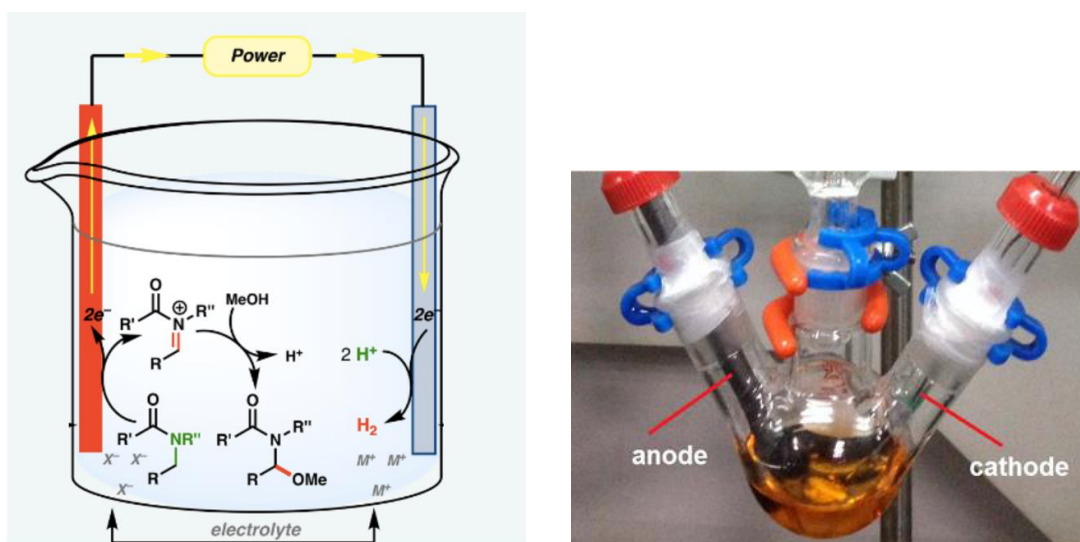


Figure 1² : Oxydation de Shono : Schéma de principe de la cellule d'électrolyse et photographie d'une cellule au laboratoire

Exemple 2 : électrosynthèse de l'éthylèneglycol³

- électrolyte : solution aqueuse de formaldéhyde (méthanal) à 37% avec 1% de potasse ajoutée
- électrodes de graphite
- produit : éthylèneglycol (éthane-1,2-diol)

8. Dans le cas de l'oxydation de Shono (*exemple 1*), identifier les couples intervenant dans les réactions électrochimiques, la cathode et l'anode de la cellule ainsi que les pôles du générateur aux bornes de la cellule. Indiquer l'intérêt d'avoir une cellule non divisée.

² M. Yan et al, *Synthetic Organic Electrochemical Methods Since 2000: On the Verge of a Renaissance* Chem. Rev. 2017, 117, 21, 13230-13319

³ US Patent 4270992A

9. Dans le cas de la synthèse de l'éthylène glycol (*exemple 2*), écrire l'équation de la réaction électrochimique modélisant la synthèse observée et préciser si le produit d'intérêt est formé à la cathode ou à l'anode.

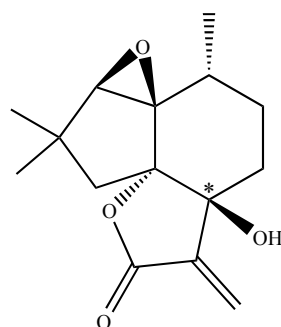
L'utilisation de procédés électrochimiques en synthèse organique présente de nombreux avantages :

- Les électrons sont des « réactifs » peu chers, et plus faciles à transporter que les oxydants ou réducteurs usuels.
- Ces réactions ne génèrent ni déchets toxiques, ni danger d'explosion, ni difficultés de stockage ou de fabrication de réactifs dangereux contrairement parfois à l'utilisation d'oxydants ou réducteurs « chimiques », et se déroulent en général à température ambiante.
- Le nombre total d'étapes est souvent réduit, notamment car il y a moins de sous-produits que lors de l'utilisation d'oxydants ou réducteurs classiques, ce qui réduit les phases de traitement.
- La sélectivité des réactions aux électrodes est en général bonne, et ces réactions permettent un accès direct — notamment par « Umpolung » — à des produits difficiles à obtenir par des voies plus classiques.
- La synthèse électrochimique est aisément transposable à l'échelle industrielle. Ce point sera développé dans la partie III.

10. Citer, en justifiant la réponse, un exemple non électrochimique d'inversion de polarité (« Umpolung ») en synthèse organique.

11. Dans l'exemple de la synthèse électrochimique de l'éthylène glycol, montrer qu'une inversion de polarité (« Umpolung ») est bien observée.

B. L'électrosynthèse en synthèse totale - synthèse de l'alliacol A



(+)-alliacol A

Le (+)-alliacol A est un sesquiterpène isolé en 1977 à partir du champignon *Marasmius Alliaceus*. Ce composé présente une activité anti-microbienne modérée ainsi qu'une activité antitumorale à faible concentration. Sa structure polycyclique et sa stéréochimie en font une cible intéressante en synthèse totale. Le but de ce problème est d'étudier une synthèse totale de ce composé⁴ utilisant une étape-clé de cyclisation électrochimique.

⁴ Mihelcic, J., Moeller, K. D., *Anodic Cyclization Reactions: The Total Synthesis of Alliacol A*, J. Am. Chem. Soc., 125, 36-37 (2003)

Lorsqu'il est demandé d'écrire la structure d'un composé, celle-ci devra comporter tous les substituants, sans omettre la stéréochimie lorsqu'elle est connue. L'écriture des mécanismes réactionnels devra être réalisée avec la plus grande précision possible ; dans un souci de gain de temps, cette écriture pourra se faire avec des groupes génériques pour représenter les parties non réactives des espèces.

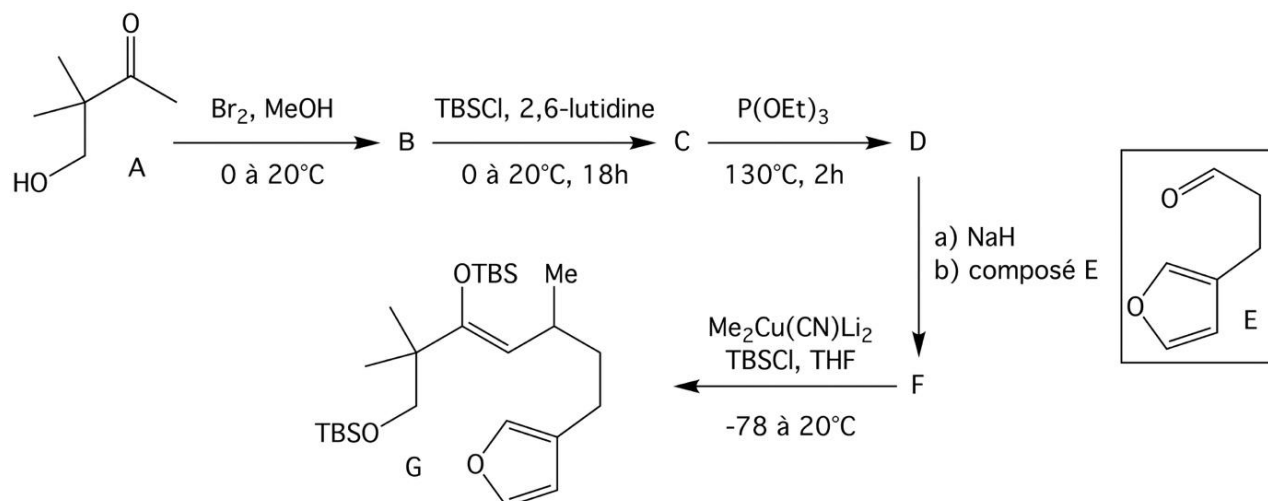
12. Donner, en justifiant la réponse, le descripteur stéréochimique de l'atome de carbone du (+)-alliocol A marqué d'une étoile (*).

B1. Synthèse de l'alliocol A racémique

La première synthèse étudiée ici permet d'obtenir l'alliocol A racémique.

Les molécules sont donc en général représentées de façon plane. Lorsque la stéréochimie est détaillée, un seul des deux énantiomères composant le racémique est représenté afin d'alléger la présentation.

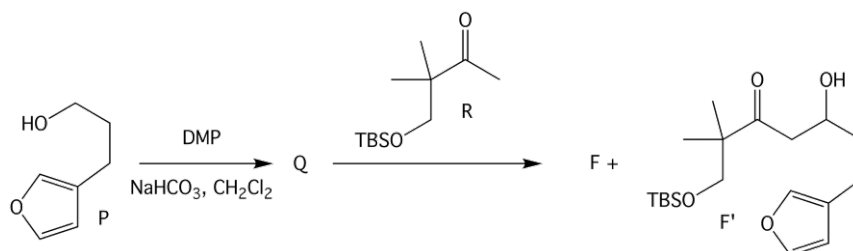
Premières étapes de la synthèse



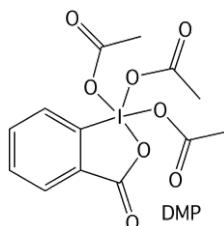
13. Donner les structures de B, C, D et F.
14. Proposer un mécanisme pour le passage de C à D.
15. Proposer un mécanisme pour le passage de F à G et discuter les régio et stéréosélectivité de cette étape.

Voie de synthèse alternative

Les auteurs ont testé une autre voie de synthèse du composé **F** décrite ci-dessous :



La première étape fait intervenir le DMP, réactif dont la structure est représentée ci-après :

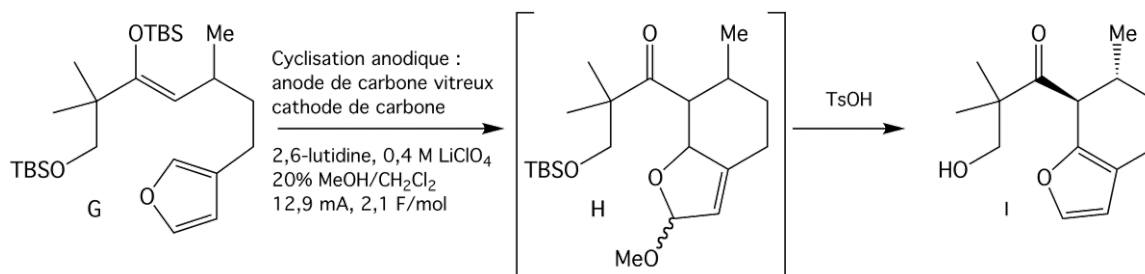


16. Donner la structure de **Q**. Justifier le choix du DMP dans cette synthèse organique et présenter quelques avantages du DMP en synthèse.
17. Proposer des conditions expérimentales permettant de former **F** à partir de **Q** et de **R** en limitant les réactions parasites possibles. Justifier les choix effectués et écrire le mécanisme des réactions mises en jeu.
18. Les auteurs ont obtenu **F** et **F'** dans des proportions 2:1. Ils ont ensuite cherché à convertir **F'** en **F** de manière à augmenter le rendement de la synthèse. Quelles conditions expérimentales peut-on proposer pour cette transformation ?

Le rendement global est cependant inférieur à celui de la voie de synthèse de **F** étudiée précédemment.

Électrocyclisation

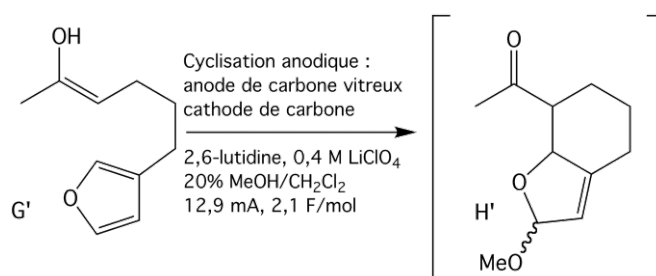
Le composé **G** est ensuite cyclisé par électrolyse pour conduire à l'intermédiaire **H** non isolé, qui est ensuite transformé en **I** par action de l'acide p-toluènesulfonique. Cette voie électrochimique est régio et stéréosélective. Ces étapes sont schématisées ci-dessous. Seul un des deux stéréoisomères **I** obtenus est représenté.



L'électrolyse est réalisée dans une cellule non divisée, avec une anode de carbone vitreux réticulé et une cathode de carbone. L'électrolyte est une solution de perchlorate de lithium dans un mélange méthanol/dichlorométhane 1:4 contenant de la 2,6-lutidine (2,6-diméthylpyridine). Le courant est maintenu constant (12,9 mA) jusqu'à ce que 2,1 moles d'électrons par mole de substrat **G** aient circulé.

19. Le cycle présent dans la molécule **G** est-il aromatique ? Justifier.
20. Quelle réactivité est attendue *a priori* pour les deux atomes de carbone que la réaction de cyclisation anodique permet de lier ? Que permet ici le procédé électrochimique ?

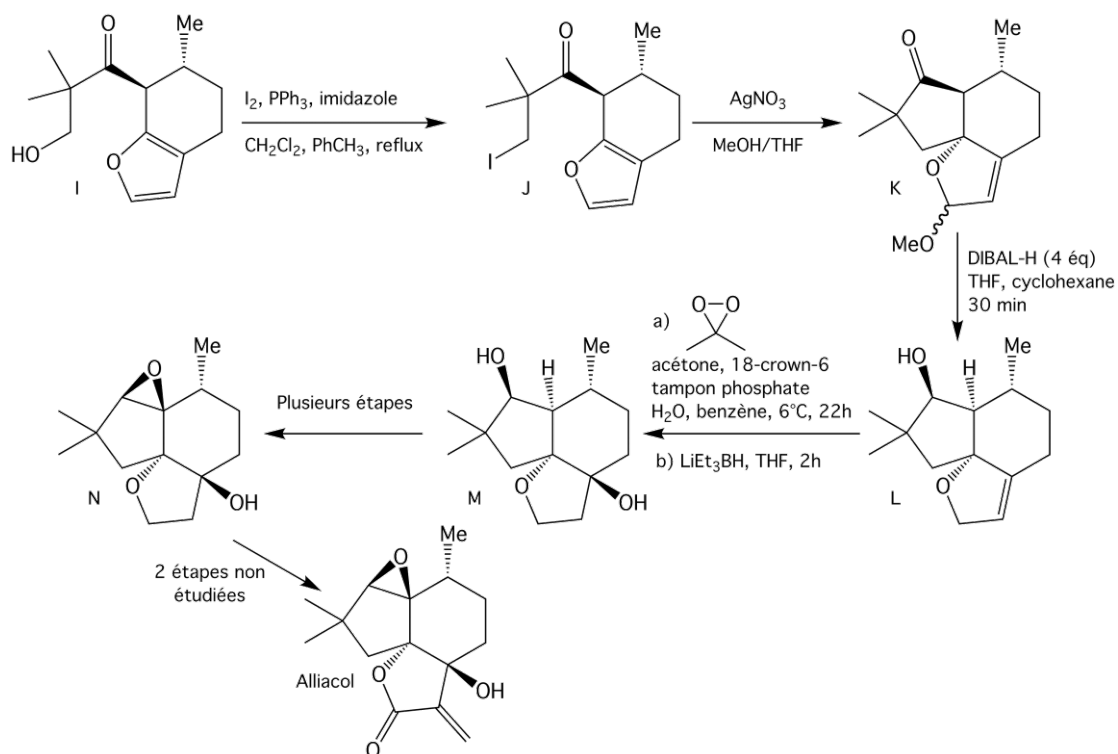
La première étape de la cyclisation de **G** consiste en l'obtention - par perte d'un électron à l'anode - d'un radical-cation à partir de l'éther d'énol silylé **G**. On propose de simplifier l'étude de la cyclisation (passage de **G** à **H**) en raisonnant sur la réaction modèle suivante, dans laquelle l'éther d'énol silylé a été remplacé par l'énol **G'** :



21. Proposer un mécanisme plausible pour le passage de **G'** à **H'**.
22. Proposer une explication à la régiosélectivité de la cyclisation.
23. Proposer une réaction électrochimique pouvant se dérouler à la cathode.

Cette électrocyclisation est également stéréosélective, les substituants du cycle à 6 chaînons de la molécule **I** étant obtenus en position *trans*. Cette stéréosélectivité sera établie dans la question 27.

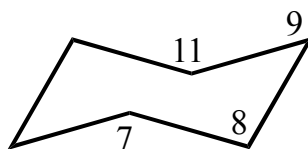
Étapes ultérieures à la cyclisation



24. Proposer un mécanisme pour le passage de **J** à **K** et préciser l'intérêt de la présence d'ions argent.
25. Comment expliquer cette réaction inhabituelle sur ce type de cycle insaturé ?

Le composé **K** est obtenu sous forme d'un mélange de diastéréoisomères **K₁** et **K₂** qui ne sont pas séparés.

26. Reproduire et compléter la représentation spatiale en perspective ci-après de **K₁** ou **K₂** (au choix). La numérotation utilisée est celle fournie sur la représentation de **K** ci-avant.



Le spectre de RMN du proton du mélange de **K₁** et **K₂** comporte les signaux présentés dans le tableau 1. Les auteurs de la publication ont utilisé ce spectre pour valider la stéréosélectivité de l'électrocyclisation de **G** étudiée précédemment.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
δ (ppm)	5,75	5,54	5,47	5,44	3,41	3,30	2,58	2,80	2,26
Multiplicité	d (J<2 Hz)	d (J<2 Hz)	d (J<2 Hz)	d (J<2 Hz)	s	s	d(14Hz)	d(14Hz)	d(14Hz)
Intégration	0,24	0,76	0,76	0,24	2,2	0,8	1	0,74	0,26

	j	k	l	m	n	o	p	q
δ (ppm)	2,2-1,5	1,30	1,28	1,18	1,16	1,10	1,04	1,02
Multiplicité	m	s	s	s	s	m	d(6,6Hz)	d(6,3Hz)
Intégration	5	2,2	0,8	0,8	2,2	1	2,2	0,8

Tableau 1 : Spectre de RMN du proton du mélange de **K₁** et **K₂**

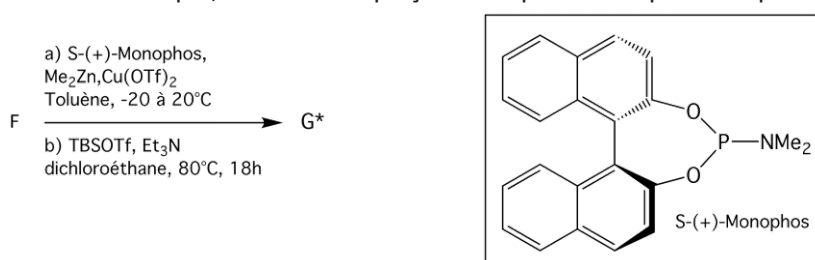
27. Dédurre des données du spectre de RMN :
- les proportions de **K₁** et **K₂**
 - la validation de la stéréosélectivité de l'étape d'électrocyclisation **G** → **I**, évoquée plus haut, se traduisant par la relation trans des substituants portés par les atomes de carbone 9 et 11.
28. Comment rendre compte de la stéréochimie dans la réaction conduisant à **L** ? Il n'est pas demandé ici de détailler le mécanisme de la réaction. On s'appuiera sur la représentation spatiale de la question 26.
29. Proposer un mécanisme pour chacune des réactions mises en jeu pour passer de **L** à **M**, en s'intéressant en particulier aux sélectivités observées.
30. Aurait-on pu obtenir **M** par hydratation de l'alcène de **L** ?
31. Proposer une séquence permettant de transformer **M** en **N** en prenant en compte les problèmes de sélectivité éventuels.

L'alliacol racémique est ensuite obtenu à partir de **N**. La fin de la synthèse n'est pas étudiée ici.

32. Justifier l'obtention de l'alliacol sous forme racémique par la voie de synthèse étudiée.

B2. Synthèse asymétrique de l'alliacol A

Les auteurs ont par ailleurs réalisé la synthèse asymétrique de l'alliacol⁵ selon la même voie de synthèse que celle du racémique, mais en remplaçant l'étape F → G par la séquence suivante :



33. Commenter les modifications permettant une synthèse asymétrique de l'alliacol.
34. Les auteurs ont publié la caractérisation suivante de l'alliacol obtenu : $[\alpha]_D^{20} = -9,6^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl_3). Une publication donne pour l'alliacol naturel : $[\alpha]_D^{20} = +10,2^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl_3). Expliquer en quoi consiste cette caractérisation et déterminer l'excès énantiomérique du produit obtenu par les auteurs.
35. Comment modifier la synthèse étudiée pour obtenir le (+)-alliacol naturel ?

Partie III : Procédé industriel d'électrosynthèse organique : synthèse de l'adiponitrile

L'adiponitrile $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ est un intermédiaire clé dans la synthèse du Nylon 6,6. La plus grande unité de production d'adiponitrile d'Europe est située près de Mulhouse (Butachimie, filiale de BASF). Cette unité fournit 35% de la production mondiale d'adiponitrile. À l'échelle mondiale, deux procédés de synthèse sont utilisés : le procédé électrochimique dit Monsanto (environ 30% de la production), et le procédé dit DuPont, dont l'étape-clé est l'hydrocyanation catalytique du buta-1,3-diène (environ 70% de la production).

A. Hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile en adiponitrile (procédé Monsanto)

A1. Purification préalable de l'acrylonitrile⁶

L'acrylonitrile $\text{H}_2\text{C=CH-CN}$ utilisé dans le procédé étudié est presque exclusivement produit par ammoxxydation du propène (procédé Sohio) selon :



En fin de synthèse, un mélange d'acrylonitrile, d'eau et d'acétonitrile $\text{CH}_3\text{-CN}$, espèce chimique issue d'une réaction parasite, est obtenu. Les mélanges acétonitrile/acrylonitrile se comportent comme des mélanges quasi-idéaux. De plus, les mélanges obtenus en fin de synthèse contiennent de l'eau.

⁵ Mihelcic, J., Moeller, K. D., *Oxidative Cyclizations: The Asymmetric Synthesis of (-)-Alliacol A*, J. Am. Chem. Soc., 126, 9106-9111 (2004)

⁶ Dimian A.C., Sorin Bildea C., *Chemical Process Design*, Wiley, 2008 ; Brochure INEOS : *Acrylonitrile, safe storage and handling guide*, 2007.

La séparation est de ce fait réalisée dans l'industrie par distillation du mélange ternaire en présence d'une grande quantité d'eau. On étudie ici le comportement, sous 1 bar, des mélanges binaires acrylonitrile/acétonitrile, puis acrylonitrile/eau en fonction de la température.

36. Définir un mélange idéal.

Le diagramme binaire isobare ($P = 1$ bar) théorique des mélanges acrylonitrile/acétonitrile, supposés idéaux, est reproduit figure 2.

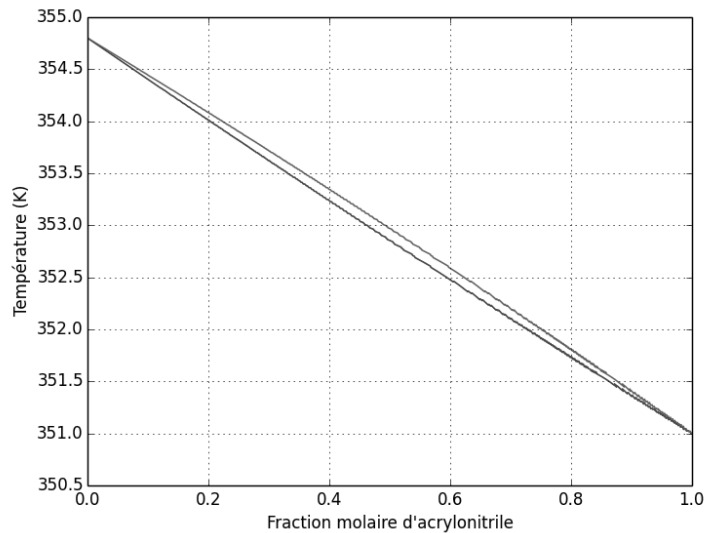


Figure 2 : diagramme binaire théorique liquide/vapeur isobare ($P = 1$ bar) des mélanges acétonitrile/acrylonitrile

37. Reproduire l'allure de ce diagramme et indiquer les phases présentes dans chacun des domaines ainsi que le nom des courbes. Expliquer, en s'appuyant sur le diagramme binaire, pourquoi une distillation efficace de ces mélanges binaires est difficile.

La figure 3 représente une partie du diagramme binaire isobare ($P = 1$ bar) liquide-vapeur eau/acrylonitrile.

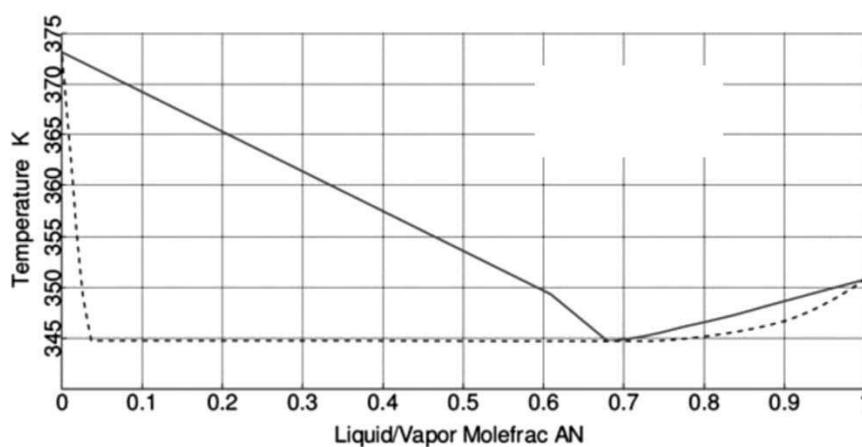


Figure 3 : Extrait du diagramme binaire liquide/vapeur acrylonitrile (AN)/eau

Sur la figure 4 sont représentées les évolutions des solubilités de l'eau dans l'acrylonitrile (AN) et de l'acrylonitrile (AN) dans l'eau en fonction de la température.

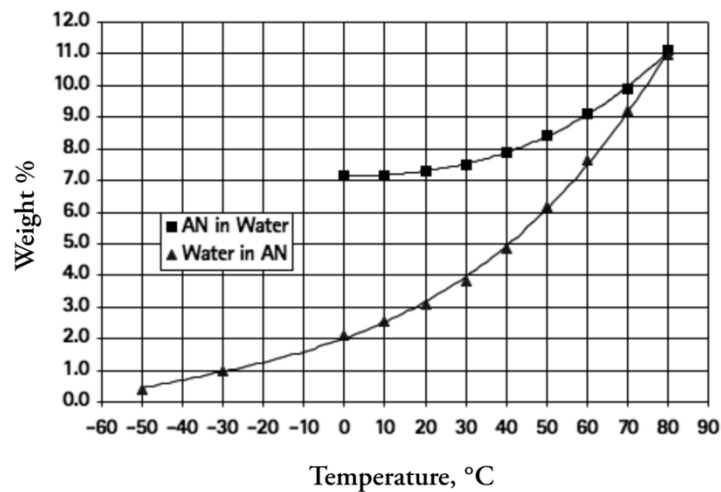
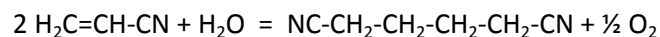


Figure 4 : Évolution des solubilités (en fraction massique) de l'acrylonitrile (AN) dans l'eau et de l'eau dans l'acrylonitrile en fonction de la température

38. On s'intéresse à un mélange acrylonitrile/eau de fraction molaire en acrylonitrile égale à 0,90. Pour ce mélange, déterminer les fractions massiques d'eau et d'acrylonitrile et préciser le nombre et la composition de la (ou des) phase(s) en présence à 20°C.
39. Reproduire l'allure du diagramme binaire acrylonitrile/eau et le compléter de manière à représenter l'allure de l'ensemble des domaines pour des températures supérieures à 0°C. Préciser sur le diagramme les phases en présence dans chacun des domaines.
40. On chauffe, sous 1 bar, un mélange équimolaire eau/acrylonitrile. Quelle est la température de début d'ébullition ? Détailler la composition des phases en présence à cette température.

A2. Étude thermodynamique et cinétique de l'hydrodimérisation électrochimique de l'acrylonitrile au laboratoire⁷

En solution aqueuse, l'hydrodimérisation de l'acrylonitrile, réalisée en cellule d'électrolyse, pour former l'adiponitrile, peut-être modélisée par la réaction d'équation :



Les procédés actuels d'hydrodimérisation utilisent une cellule d'électrolyse comportant un seul compartiment, une cathode en cadmium ou en plomb électrodéposé sur de l'acier, une anode d'acier inoxydable, et un électrolyte contenant initialement :

- un tampon phosphate neutre et un sel d'ammonium quaternaire en solution aqueuse,
- le réactif, l'acrylonitrile,
- et ultérieurement, l'adiponitrile formé.

La température de la cellule pendant l'électrolyse est de 323 K.

⁷ Partie basée sur les expériences publiées dans : M. Watson, D. Pletscher et D. W. Sopher, *A Microelectrode Study of Competing Electrode Reactions in the Commercial Process for the Hydrodimerization of Acrylonitrile to Adiponitrile*, Journal of The Electrochemical Society, 147 (10), 3751-3758 (2000)

41. Du fait de la composition initiale de l'électrolyte, quelle est la température maximale à laquelle peut se dérouler l'électrolyse à pression atmosphérique ?
42. L'électrolyte est une émulsion. Définir ce terme et décrire la composition de cette émulsion avant réaction.
43. Estimer, à partir des données thermodynamiques du tableau 2, la tension minimale d'électrolyse à 298 K en précisant les hypothèses effectuées.

	Adiponitrile (liq)	H ₂ O (liq)	Acrylonitrile (liq)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	85	-285	146
$\Delta_f G^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	253	-237	191

Tableau 2 : Grandeurs thermodynamiques à 298 K

On s'intéresse à la cinétique des différentes réactions électrochimiques possibles à la cathode à partir de tracés de courbes courant/potentiel.

La première étude porte sur la réduction du solvant sur une électrode de cadmium et en absence d'acrylonitrile.

Le tracé des courbes densité de courant/potentiel (figure 5) s'effectue à 298 K avec les conditions expérimentales suivantes :

- une électrode de travail : fil de cadmium,
- une électrode de référence : électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS), de potentiel $E_{ref} = 0,24$ V,
- un électrolyte : solution aqueuse désoxygénée contenant un tampon phosphate (pH = 8), avec ou sans tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBA) de concentration apportée $1,1 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹.

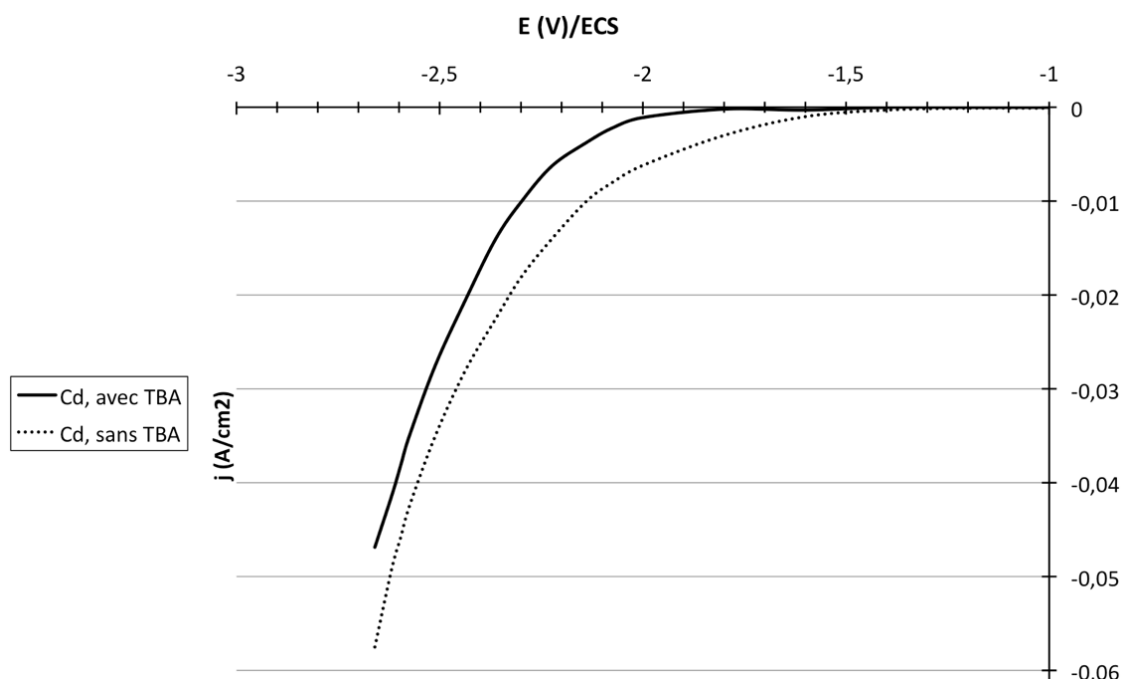


Figure 5 : Courbes densité de courant/potentiel sur électrode de cadmium, avec et sans TBA

44. Décrire le montage utilisé pour réaliser le tracé de ces courbes densité de courant/potentiel.
45. Identifier la réaction ayant lieu à l'électrode de cadmium.
46. Déterminer la surtension seuil pour chacune des deux conditions expérimentales.
47. Les auteurs de la publication précisent que l'ion tétrabutylammonium s'adsorbe sur l'électrode. Proposer une explication pour rendre compte de son effet sur les surtensions seuils.

La deuxième étude porte sur la réduction de l'acrylonitrile sur une électrode en plomb. Le tracé des courbes courant/potentiel à 298 K (figure 6) s'effectue dans les conditions expérimentales suivantes :

- électrode de travail : microdisque de plomb de 20 μm de rayon,
- électrode de référence : électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS), de potentiel $E_{\text{ref}} = 0,24 \text{ V}$,
- électrolyte : solution désoxygénée tamponnée à pH = 8,5 contenant entre autres un sel d'ammonium quaternaire et des concentrations variables d'acrylonitrile.

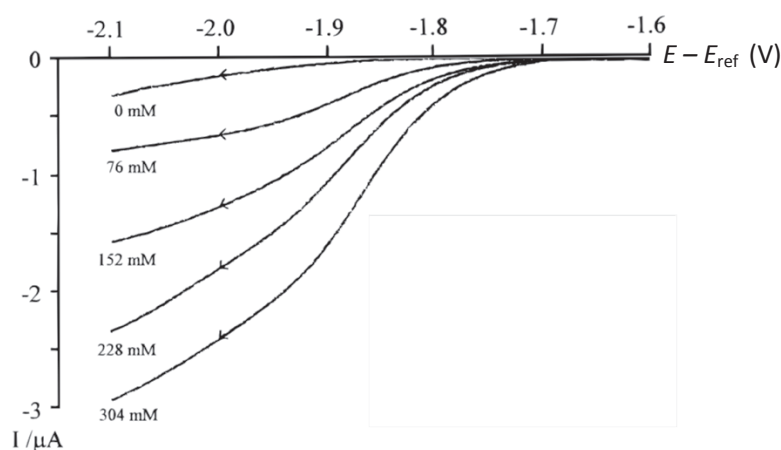


Figure 6 : Courbes courant/potentiel sur cathode de plomb pour différentes concentrations en d'acrylonitrile

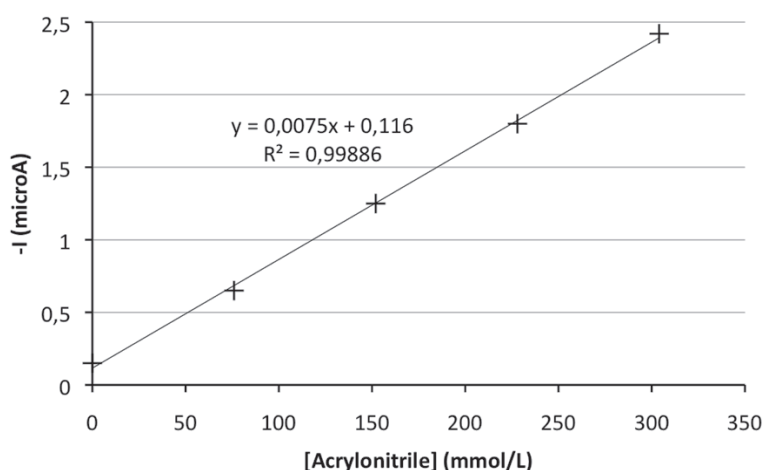


Figure 7 : Évolution de l'opposé du courant cathodique à la tension -2,0 V/ECS en fonction de la concentration en acrylonitrile.

48. Expliquer l'allure des courbes courant-potentiel de la figure 6.
49. Les auteurs de l'étude ont tracé, à partir de la figure 6, un graphe représentant l'évolution de $-i$, l'opposé du courant à la tension $-2,0$ V par rapport à l'électrode au calomel saturée en fonction de la concentration en acrylonitrile. Cette courbe est reproduite figure 7. Commenter l'allure de cette courbe ainsi que le choix du potentiel de $-2,0$ V/ECS pour ce tracé.
50. Évaluer le rendement faradique pour la réaction électrochimique à $-2,0$ V/ECS et pour une concentration de $304 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acrylonitrile, dans les conditions du tracé de la courbe courant/potentiel correspondante.

A3. Étude de l'hydrodimérisation en continu dans une cellule industrielle

Afin d'optimiser la synthèse industrielle de l'adiponitrile par électrodimérisation, des procédés continus ont été mis en œuvre. Un exemple de dispositif industriel utilisé pour la synthèse de l'adiponitrile est schématisé à la figure 8. La cellule d'électrolyse, notée 25, présente un fonctionnement continu.

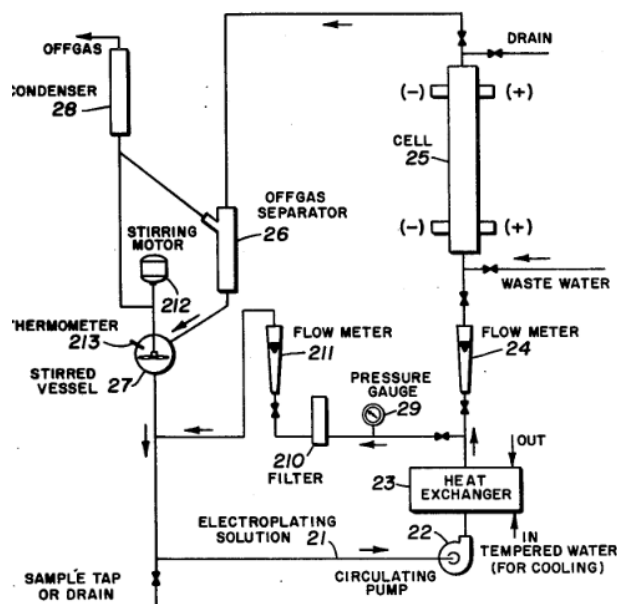


Figure 8 : Schéma du dispositif industriel utilisé pour la synthèse de l'adiponitrile⁸.

Dans cette partie, deux modèles de réacteurs électrochimiques continus industriels vont être comparés : le réacteur piston idéal et le réacteur parfaitement agité continu.

On considère une cellule fonctionnant en régime permanent. Le potentiel d'électrode est choisi de manière à ce que l'intensité du courant soit limitée par le transfert de matière. On néglige tout phénomène collectif de transport, comme la convection, au voisinage immédiat de l'électrode. Le transport des espèces électroactives à l'électrode est alors uniquement dû à la diffusion.

⁸ United States Patent 4,155,818 Campbell et al. 22 May 1979

51. Expliciter ce qu'est un fonctionnement en régime permanent.
52. Expliquer l'influence de la présence de l'électrolyte support sur les modes de migration des espèces électroactives vers l'électrode.

On considère un réacteur piston idéal, c'est à dire présentant un mélange radial parfait : hormis dans une couche de diffusion d'épaisseur δ à proximité de l'électrode, la concentration dans le réacteur ne dépend que de la distance z par rapport à l'entrée du réacteur.

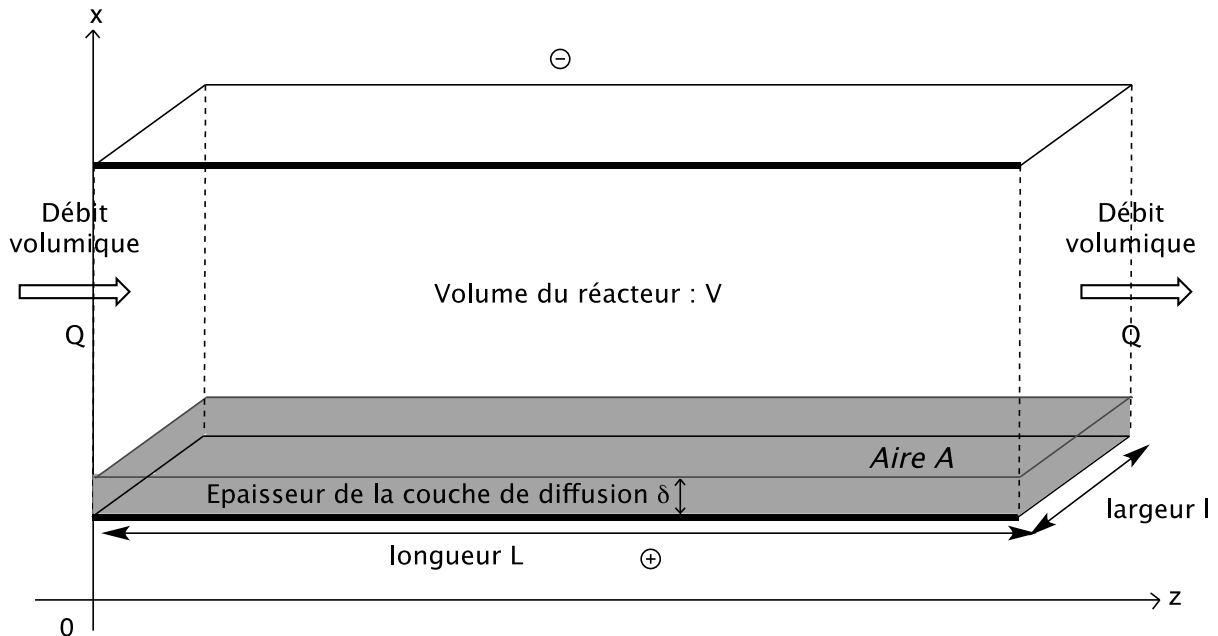


Figure 9 : Schéma d'un réacteur piston idéal pour la synthèse de l'adiponitrile.

On considère que la seule réaction se produisant à l'électrode est la réduction de l'acrylonitrile (AN). On note $k_m = D_{AN}/\delta$ avec D_{AN} le coefficient de diffusion de l'acrylonitrile dans le milieu, et δ l'épaisseur de la couche de diffusion.

53. On se place à une distance z de l'entrée du réacteur. Donner l'expression du flux surfacique d'acrylonitrile j_{AN} (exprimé en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) arrivant à la cathode selon la direction Ox en fonction de k_m et de la concentration $c_{AN}(z)$ en acrylonitrile dans le réacteur à l'abscisse z , en considérant que tout l'acrylonitrile (AN) est réduit au niveau de la cathode.
54. Montrer que la concentration en acrylonitrile $c_{AN}(z)$ dans le réacteur piston est régie par l'équation différentielle suivante :

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

55. Définir le taux de conversion X_S de l'acrylonitrile (AN) en sortie de réacteur.
56. Montrer que le temps de passage $\tau = \frac{V}{Q}$ de l'acrylonitrile (AN) dans le réacteur s'exprime en fonction du taux de conversion de la façon suivante :

$$\tau = -\frac{V}{Ak_m} \ln(1 - X_S)$$

Dans la littérature⁹, les dispositifs expérimentaux décrits sont tels que le rapport V/A varie entre 1 et 6 mm. Supposons ici que le rapport $V/A = 2,0$ mm. Le coefficient de diffusion D_{AN} dans le milieu réactionnel est évalué¹⁰ à $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

57. Pour une couche de diffusion d'épaisseur $\delta = 10 \text{ }\mu\text{m}$, évaluer le temps de passage nécessaire pour atteindre un taux de conversion de 10%, puis de 90%.
58. Sur quelles hypothèses repose le modèle du réacteur parfaitement agité continu ?
59. Quels temps de séjour seraient nécessaires pour atteindre les mêmes taux de conversion de 10% et de 90% dans un réacteur parfaitement agité continu possédant les mêmes caractéristiques géométriques que le réacteur piston idéal étudié ?
60. Pour quelles situations, l'utilisation d'un réacteur piston paraît-elle plus intéressante ?

B. Autre voie de synthèse de l'adiponitrile : l'hydrocyanation du butadiène (procédé DuPont)

L'autre grande voie de synthèse de l'adiponitrile est l'hydrocyanation du butadiène catalysée par le nickel, synthèse développée par la société DuPont de Nemours.

Cette synthèse se déroule en deux étapes utilisant un catalyseur au nickel, NiL_4 où L est un ligand phosphite P(OR)_3 .

Le ligand utilisé industriellement est le tris(2-méthylphényl) phosphite, noté P(O-o-tolyl)_3 représenté sur la figure 10.

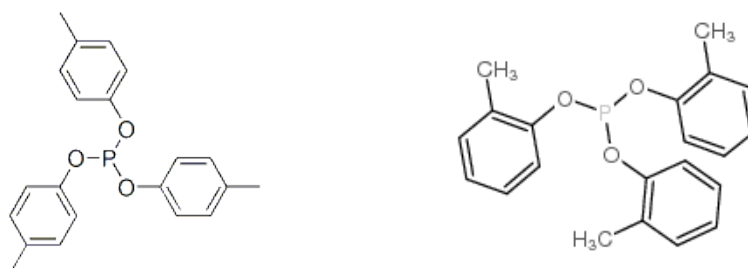


Figure 10 : Structure du ligand P(O-p-tolyl)_3 (à gauche) et P(O-o-tolyl)_3 (à droite)

La première étape, présentée à la figure 11, conduit à la formation du pent-3-ènitrile.

La deuxième étape implique une migration de la double liaison pour former le pent-4-ènitrile puis une addition anti-Markovnikov sur la double liaison terminale.

⁹ Scott et al., *The influence of mass transfer on the electrochemical synthesis of adiponitrile*, Elsevier Sequoia **1993**.

¹⁰ Watson et al., *Microelectrode Study of Competing Electrode Reactions in the Commercial Process for the Hydrodimerization of Acrylonitrile to Adiponitrile*, Journal of The Electrochemical Society, 147 (**2000**).

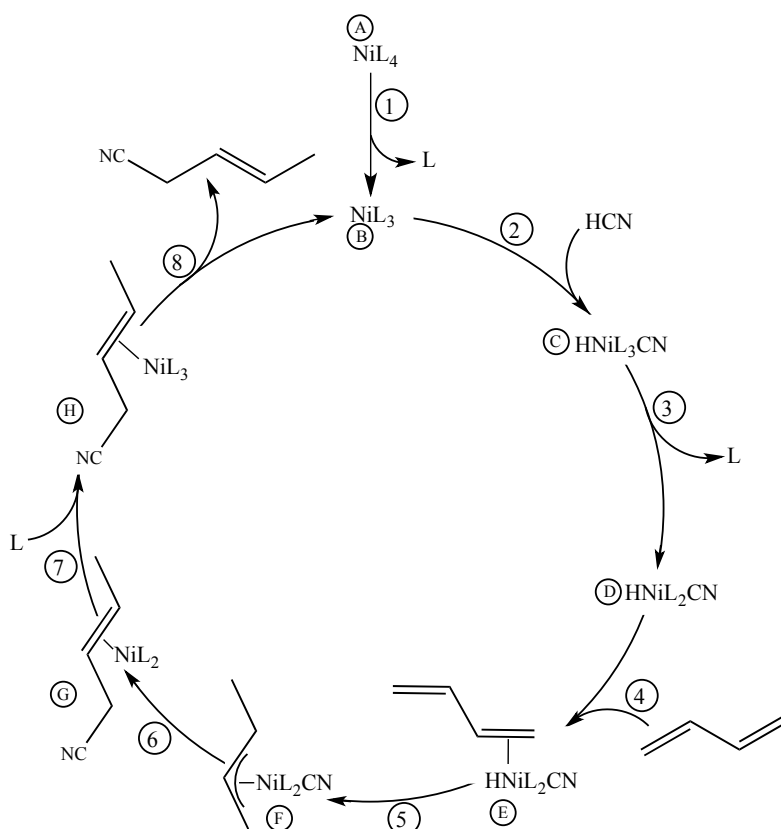


Figure 11 : Cycle catalytique correspondant à la première étape de l'hydrocyanation du butadiène

61. Écrire l'équation de la réaction modélisant la première étape de l'hydrocyanation du butadiène. Peut-on considérer que NiL_4 joue le rôle de catalyseur de cette réaction ?

Le laboratoire de recherche de la société DuPont de Nemours a cherché à optimiser cette première étape de la synthèse, notamment par le choix du ligand phosphite. On se propose ici d'étudier l'influence du ligand sur les deux premières réactions de ce cycle catalytique.

Pour la réaction (1), $\text{NiL}_4 = \text{NiL}_3 + \text{L}$, dont la constante d'équilibre sera notée K_1 : « The influence of ligand size is dramatically shown by the increase in K_1 for reaction (1) by a factor of 10^8 on going from $\text{L} = \text{P}(\text{O}-p\text{-tolyl})_3$ to $\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3$. »¹¹

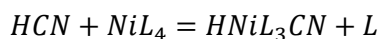
62. Proposer une explication à cette observation.

Dans la deuxième réaction du cycle catalytique, la nature du ligand phosphite L influe sur la force de la liaison métal-(CN) du complexe $\text{HNiL}_3(\text{CN})$ formé, ce qui modifie la force de la liaison CN : plus la liaison métal-(CN) est forte, plus la liaison CN est affaiblie. Ceci peut être mis en évidence en étudiant les propriétés vibrationnelles de la liaison CN dans le complexe pour différents ligands phosphite L. Les résultats expérimentaux sont fournis dans le tableau 3 ci-dessous.

¹¹ C. A. Tolman, *Steric and Electronic Effects in Olefin Hydrocyanation at Du Pont*, Journal of Chemical Education **1986**

63. Comment la fréquence de vibration de la liaison CN renseigne-t-elle sur la force de cette dernière ? Déduire des résultats expérimentaux l'évolution de la force de la liaison métal-CN pour les trois premiers ligands du tableau.

La réaction dont l'équation est écrite ci-après est la combinaison des deux premières réactions du cycle catalytique : la réaction (1), de constante d'équilibre K_1 et de la réaction (2), de constante d'équilibre K_2 .



Le tableau 3 comporte des valeurs de la constante d'équilibre notée K de cette réaction pour différents ligands phosphite L et le nombre d'onde de vibration ν_{CN} de la liaison CN dans ces complexes.

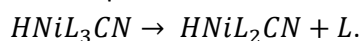
L	K (à 25°C dans le dichlorométhane)	σ_{CN} (en cm^{-1} dans le toluène)
PPh(OEt) ₂	0,03	2113
P(OEt) ₃	0,005	2120
P(OCH ₂ CH ₂ Cl) ₃	0,0001	2130
P(O-o-tolyl) ₃	> 10 ⁴	2130
P(O-p-tolyl) ₃	4.10 ⁻⁴	Non observée

Tableau 3 : Constantes d'équilibre K pour la formation du complexe $HNiL_3(CN)$ à partir de NiL_4 et HCN pour différents ligands phosphites L ¹² et nombre d'onde de vibration ν_{CN} de la liaison CN dans ces complexes

64. Exprimer K en fonction de K_1 et K_2 .
 65. Pour les trois premiers ligands, justifier que la valeur de K_1 soit du même ordre de grandeur.
 66. Commenter alors l'évolution de la valeur de K pour les trois premiers ligands.
 67. Commenter l'évolution de la valeur de K entre les ligands $P(OCH_2CH_2Cl)_3$ et $P(O-o-tolyl)_3$.
 68. Justifier le choix industriel du ligand $P(O-o-tolyl)_3$ pour réaliser cette étape.

Afin de déterminer la géométrie du complexe $HNiL_3CN$, on se propose d'étudier le spectre de RMN du proton du complexe $HNi(PEt_3)_3CN$. On observe un couplage entre le proton H et les atomes de phosphore, l'isotope majoritaire du phosphore ³¹P possédant un spin nucléaire +1/2.

Sur la figure 12, le spectre de droite est obtenu par le calcul en faisant varier la valeur de la constante de vitesse de la réaction de dissociation d'équation :



L'énergie d'activation de la réaction inverse est du même ordre de grandeur.

¹² J. D. Druliner *et al.*, *A New Class of Nickel Hydrides $HNiL_3CN$* , Journal of the American Chemical Society 1976, 98(8), 2156-2160

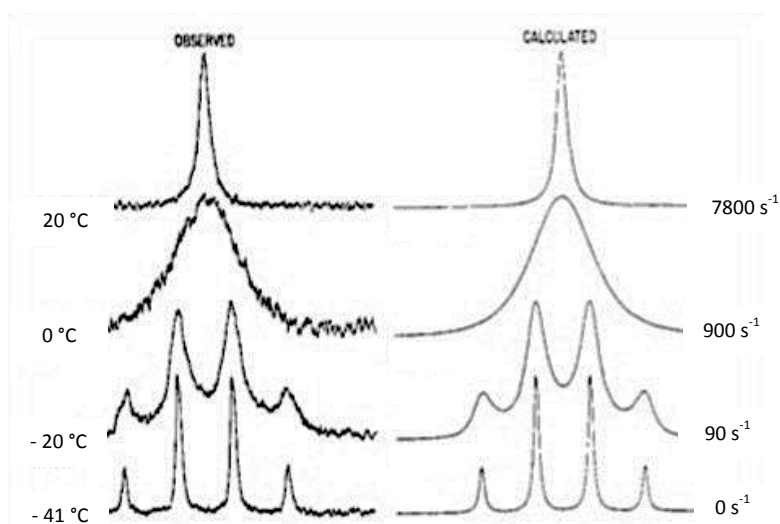
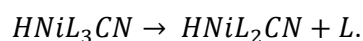


Figure 12 : The 220 MHz ^1H hydride region spectra of $\text{HNi}(\text{PEt}_3)_3\text{CN}$ in toluene at various temperatures.⁸

69. Représenter les différentes géométries et structures possibles pour le complexe HNiL_3CN .
70. Interpréter l'allure du spectre RMN à basse température et en déduire la structure du complexe à cette température.
71. A quoi est due la modification du spectre de RMN avec la température ?
72. Estimer l'énergie d'activation de la réaction de dissociation du complexe HNiL_3CN dont l'équation est la suivante :



ANNEXE

Électrosynthèse : principe et applications en synthèse organique

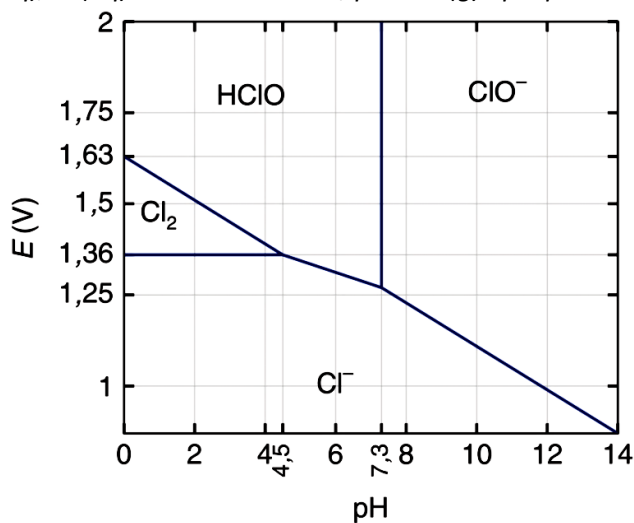
Données à 298 K

Faraday : $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$; Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard :

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}(\text{s})/\text{Na}^+(\text{aq})) = -2,71 \text{ V}$



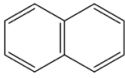

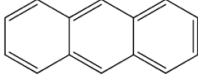

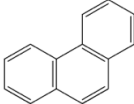
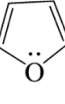
Diagramme potentiel/pH simplifié du chlore : *Conventions de frontière pour chaque espèce dissoute $\text{HOCl}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$: $c = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pour $\text{Cl}_2(\text{g})$: $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$.*



Signification des abréviations rencontrées en synthèse organique :

Et : éthyle
 Me : méthyle
 Ph : phényle
 TBS : *tert*-butyldiméthylsilyle
 TfO⁻ : triflate ou trifluorométhylsulfonate
 DMP : Periodinane de Dess Martin

Énergies de résonance de quelques composés aromatiques :

Formulae	Names	Resonance energy, kJ/mol	Formulae	Names	Resonance energy, kJ/mol
	Benzene	151		Pyridine	96
	Naphthalene	255		Pyrrole	89
	Anthracene	349		Thiophene	120
	Phenanthrene	382		Furan	66

Tables de RMN du proton :

Protons CH ₃	δ	Protons CH ₂	δ	Protons CH	δ
Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :	
CH ₃ -C	0,9	CH ₂ -C	1,3	CH-C	1,5
CH ₃ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,15	CH ₂ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,3	CH-C-OH(ou OR)	1,6-2
CH ₃ -C-Ar	1,25	CH ₂ -C-Ar	1,6	CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -C-OH(ou OR)	1,15-1,3	CH ₂ -C-OH(ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:	
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -C=C	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
CH ₃ -CO-OR	2,0	CH ₂ -C=C	2,6	CH-C=N	2,7
CH ₃ -CO-OH	2,1	CH ₂ -CO-OR	2,2	CH-CO-OH	2,6
CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2-2,1	CH ₂ -CO-OH	2,35	CH-CO-R	2,5-2,7
CH ₃ -C=C=O		CH ₂ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,2	CH-Ar	3,0
CH ₃ -CO-R	2,0	CH ₂ -C=C=O		CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -Ar	2,1-2,2	CH ₂ -CO-R	2,4		
CH ₃ -CO-Ar	2,3-2,4	CH ₂ -Ar	2,4		
	2,6	CH ₂ -CO-Ar	2,7		
			2,9		
Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome	
CH ₃ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,3	CH ₂ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,5	CH-NH ₂ (ou NR ₂)	2,9
CH ₃ -NH-COR	2,8-2,9	CH ₂ -NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,8-4,1
CH ₃ -OR	3,3	CH ₂ -OR	3,4	CH-OR	3,7
CH ₃ -OH	3,4	CH ₂ -OH	3,6	CH-OH	3,9
CH ₃ -OCOR	3,7	CH ₂ -OCOR	4,2	CH-OCOR	4,8-5,1
CH ₃ -OAr	3,8	CH ₂ -OAr	4,0	CH-OAr	4,0
CH ₃ -NO ₂	4,3	CH ₂ -NO ₂	4,4	CH-NO ₂	4,5-4,7
Protons liés à un C insaturé:		Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.			
-C≡CH	1,8-3,1	OH		NH	
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5		Amine aliphatique (RNH ₂ , RNH-) : 0,6-5,0	
ArH	6,5-8,2	Phénol (ArOH) : 4,5-7,1		Amine aromatique (ArNH ₂ , ArNH-) : 2,9-4,7	
	(benzène : 7,27)	Amides (-CO-NH ₂ , CO-NH-) : 6,0-8,5			
RCH=O	9,5-10,0	Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5			
ArCH=O	9,7-10,5				

Courbe de Karplus : constante de couplage ³J_{HH} en fonction de l'angle dièdre HCCH

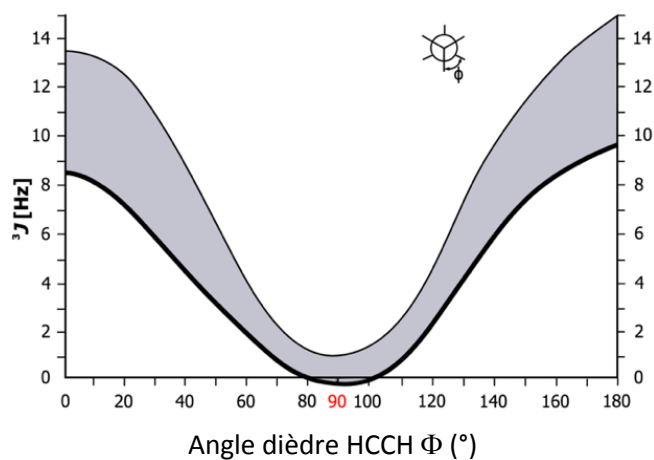


TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

18 VIIIA

<http://www.kf-split.hr/periodni/fr/>

PÉRIODE	GROUPE 1	IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIB		VIIIB		IIA		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36							
		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)		NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)								
1	H HYDROGÈNE	He Hélium																																										
2	Li LITHIUM	Be Béryllium																																										
3	Na SODIUM	Mg MAGNÉSIMUM																																										
4	K POTASSIUM	Ca CALCIUM	Sc SCANDIUM	Ti TITANE	V VANADIUM	Cr CHROME	Mn MANGANESE	Fe FER	Co COBALT	Ni NICKEL	Cu CUIVRE	Zn ZINC	Ga GALLIUM	Ge GERMANIUM	As ARSENIC	Se SÉLÉNIUM	Br BROME	Kr KRYPTON																										
5	Rb RUBIDIUM	Sr STRONTIUM	Y YTRIUM	Zr ZIRCONIUM	Nb NIOBIUM	Mo MOLYBDÈNE	Tc TECHNÉTIUM	Ru RUTHÉNIUM	Rh RHODIUM	Pd PALLADIUM	Ag ARGENT	Cd CADMIUM	In INDIUM	Sn ÉTAIN	Sb ANTIMOINE	Te TELURE	I IODE	Xe XÉNON																										
6	Cs CÉSIUM	Ba BARYUM	La-Lu Lanthanides	Hf HAFNIUM	Ta TANTALE	W TUNGSTÈNE	Re RHÉNIUM	Os OSMIUM	Ir IRIDIUM	Pt PLATINE	Au OR	Hg MERCURE	Tl THALLIUM	Pb PLOMB	Bi BISMUTH	Po POLONIUM	At ASTATE	Rn RADON																										
7	Fr FRANCIUM	Ra RADIUM	Ac-Lr Actinides	Rf RUTHÉRFORDIUM	Db DUBNIUM	Sg SEABORGIUM	Bh BOHRIUM	Hs HASSIUM	Mt MEITNERIUM	Uuu UNUNNILLIUM	Uub UNUNBIUM	Uuq UNUNQUADIUM																																

Copyright © 1998-2002 EriG. (eri@kf-split.hr)

Lanthanides

57	138.91	58	140.12	59	140.91	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.04	71	174.97
La LANTHANE		Ce CÉRIUM		Pr PRASEODYME		Nd NÉODYME		Pm PROMÉTHIUM		Sm SAMARIUM		Eu EUROPIUM		Gd GADOLINIUM		Tb TERBIUM		Dy DYSPROSIUM		Ho HOLMIUM		Er ERBIUM		Tm THULIUM		Yb YTTÉRIUM		Lu LUTÉTIUM	

Actinides

89	(227)	90	232.04	91	231.04	92	238.03	93	(237)	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(252)	100	(257)	101	(258)	102	(259)	103	(262)
Ac ACTINIUM		Th THORIUM		Pa PROTACTINIUM		U URANIUM		Np NEPTUNIUM		Pu PLUTONIUM		Am AMÉRICIUM		Cm CURIUM		Bk BERKÉLIUM		Cf CALIFORNIUM		Es EINSTEINIUM		Fm FERMIUM		Md MEISENERIUM		No NOBÉLIUM		Lr LAWRENCIUM	

Editor: Michel Ditra

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.
Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie.

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAE	1500B	101	0386