CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2004

CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

Classes de Terminales STL

PREMIÈRE PARTIE

Durée : 6 heures

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

Le sujet comporte trois parties : chimie inorganique (partie A), chimie organique (partie B) et génie chimique (partie C). Les candidats doivent rédiger chacune des trois parties indépendantes (A, B et C) sur trois documents-réponses (un jaune pour la partie A, un bleu pour la partie B et un rose pour la partie C), lesquels seront ensuite insérés dans le cahier-réponses.
Il est souhaitable qu'un futur lauréat du concours général montre sa maîtrise dans les différents domaines de la chimie. Il doit donc aborder le plus grand nombre de questions possibles. Il est conseillé aux candidats d'analyser les textes des problèmes avec la plus grande attention ; la réponse aux questions posées en sera aidée.

THÈME GÉNÉRAL : LES ALCOOLS SUPERIEURS

Les alcools supérieurs sont des alcools primaires ou secondaires, linéaires ou ramifiés, ayant un nombre de carbone compris entre 6 et 18. Ils ont une grande importance au niveau industriel ; leurs principaux débouchés sont les plastifiants pour les alcools C6 à C11 et les détergents ou produits auxiliaires pour les textiles pour les alcools C12 à C18.

Parmi tous les alcools supérieurs, ***le 2-éthylhexan-1-ol*** *est celui dont la production, la plus importante, s'effectue partout dans le monde. Sa production, par la voie OXO à partir du propène, est la plus répandue. En France, la totalité de l'alcool produit est estérifié à l'aide de diacides carboxyliques ou d'anhydrides d'acide, pour former des plastifiants tel le dioctylphtalate (DOP), utilisé en particulier pour le PVC. Aux Etats-Unis, cet alcool, comme de nombreux alcools supérieurs, est aussi utilisé comme additif au gazole pour améliorer l'indice de cétane (analogue à l'indice d'octane pour l'essence) ou sous forme d'acrylate.*

Une usine française, située à Lavéra dans les Bouches du Rhône, produit le 2-éthylhexan-1-ol par le procédé OXO selon les quatre étapes suivantes :

- *Production d'un mélange de gaz CO et H_2 par oxydation du méthane avec le dioxygène(réaction OXO),*
- *Synthèse du butanal par hydroformylation du propène à l'aide du mélange de gaz CO et H_2,*
- *Obtention du 2-éthylhex-2-énal par aldolisation du butanal en présence de soude et crotonisation,*
- *Hydrogénation du 2-éthylhex-2-énal pour obtenir l'alcool supérieur, le 2-éthylhexan-1-ol.*

Dans ce sujet, différents aspects de la synthèse et des applications du 2-éthylhexan-1-ol seront étudiés :

- **partie A Chimie inorganique** : Étude des catalyseurs de la réaction d'hydroformylation et de la réaction d'hydrogénation,

- **partie B Chimie organique** : Étude des réactions mises en jeu dans les différents procédés de synthèse du 2-éthylhexan-1-ol et de quelques applications industrielles de cet alcool supérieur.

- partie C Génie chimique : Étude du refroidissement des gaz de la réaction OXO et bilan de matière de la réaction d'hydroformylation,

PARTIE A

CHIMIE INORGANIQUE

Autour des catalyseurs de la synthèse OXO du 2-éthylhexan-1-ol

Le sujet de chimie inorganique comprend deux parties indépendantes consacrées aux aspects thermodynamiques et cinétiques des réactions d'hydroformylation et d'hydrogénation et plus particulièrement aux catalyseurs utilisés dans les réactions de synthèse industrielle du 2-éthylhexan-1-ol :

- Catalyseurs de la réaction d'hydroformylation : le complexe d'hydrure de cobalt tétracarbonyle et le complexe rhodium-triphénylphosphine
- Catalyseur de la réaction d'hydrogénation : le nickel de Sabatier

De nombreuses questions sont indépendantes et ne nécessitent pas toujours d'avoir des connaissances spécifiques sur le sujet car de nombreuses informations sont fournies dans l'énoncé. Pour les catalyseurs, par exemple, on rappelle la définition et les propriétés ci dessous.

Un catalyseur est une espèce chimique qui, mise en contact avec les réactifs, permet d'augmenter la vitesse de la réaction dans laquelle ils interviennent, sans en modifier l'état d'équilibre final. Quand la transformation est achevée, le catalyseur se retrouve chimiquement inchangé ; il intervient dans le mécanisme de la réaction mais est régénéré, aussi il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Données

Numéros atomiques Z :

Élément	Cobalt	Carbone	Oxygène	Hydrogène	Phosphore
Z	27	6	8	1	15

Rayon atomique du cobalt : r = 125 pm

Electronégativité χ dans l'échelle de Pauling :

Atome	Cobalt	Hydrogène
χ	1,9	2,2

1 pm = 10^{-12} m

1,0 bar = $1{,}0 \times 10^{5}$ Pa

1. Étude des catalyseurs utilisés dans la réaction d'hydroformylation

1.1. Étude thermodynamique de la réaction d'hydroformylation

Dans le cas du propène, l'équation de la réaction d'hydroformylation s'écrit :

$$CH_3\text{-}CH{=}CH_2(g) + CO(g) + H_2(g) = C_4H_8O(g) \qquad (1)$$

L'enthalpie standard de réaction à 25 °C est $\Delta_r H° = -125\ kJ.mol^{-1}$

C_4H_8O est en fait un mélange de deux isomères : le butanal CH_3- CH_2-CH_2-CHO et l'isobutanal CH_3-$CH(CH_3)$-CHO.

1.1. 1. Quel est l'effet sur l'équilibre (1) d'une élévation de température ? Justifier.

1.1.2. A température constante, quel est l'effet sur cet équilibre d'une augmentation de la pression totale? Justifier.

1.1.3. Expliquer pourquoi il est opportun d'utiliser un catalyseur dans un réacteur industriel.

1.1.4. A partir d'un mélange initial CH_3-$CH{=}CH_{2(g)}$ /$CO_{(g)}$ /$H_{2(g)}$ de composition molaire respective 3/1/1, le taux de conversion du propène est de 0,2 sous une pression de 30 bar et à une température de 550 K.

a. Écrire l'expression de la constante d'équilibre K.
b. On rappelle que le taux de conversion est égal au quotient de la quantité de propène transformé sur la quantité de propène initial. La transformation est-elle totale ?
c. Le mélange réactionnel contenant initialement 300 moles de propène, déterminer la quantité de matière de propène présent à l'équilibre ainsi que celle des autres réactifs et des produits.
d. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K dans les conditions de la réaction.
e. Comment évolue la constante d'équilibre K si on augmente la température ? la pression ? la quantité initiale de propène ?

1.2. Première catalyse industrielle : catalyseur à base de cobalt

Le procédé, dit classique ou conventionnel, utilise le cobalt ou ses complexes : le catalyseur est l'hydrure de cobalt tétracarbonyle $HCo(CO)_4$. Ce procédé nécessite de fortes températures (110 à 170° C) et de fortes pressions(200 à 300 bar).

1.2.1. L'atome de cobalt et l'ion cobalt Co^{2+}

a. Donner la structure électronique, à l'état fondamental, de l'atome de cobalt.
b. Indiquer la place (ligne et colonne) de l'élément cobalt dans la classification périodique.
c. Justifier le fait que le cobalt est un élément de transition.
d. Donner la structure électronique, à l'état fondamental, de l'ion Co^{2+}.

1.2.2. Le cobalt se présente, à l'état solide, sous deux structures cristallines : une structure hexagonale compacte, stable en dessous de 400 °C et une structure cubique à faces centrées stable au-dessus de 400 °C. On s'intéressera à cette dernière structure métallique.

a. Représenter la maille élémentaire de la structure cubique à faces centrées.
b. En supposant qu'il y a contact entre les atomes les plus proches, établir la relation liant l'arête de la maille *a* et le rayon atomique r du cobalt. Calculer numériquement *a*.
c. Déterminer le nombre d'atomes de cobalt par maille.
d. Établir l'expression littérale de la compacité *c* de la structure c'est à dire le rapport entre le volume occupé par les atomes dans la maille et le volume total de la maille, puis calculer sa valeur.
On considèrera qu'un ion de rayon r est assimilable à une sphère et occupe donc un volume égal à $\frac{4}{3}\pi r^3$.

1.2.3. La réaction d'hydroformylation est catalysée par un complexe, l'hydrure de cobalt tétracarbonyle $HCo(CO)_4$. Le catalyseur peut être introduit directement sous forme de complexe $HCo(CO)_4$ ou être synthétisé *in situ* en introduisant dans le réacteur, avec les réactifs de la réaction d'hydroformylation, le cobalt sous forme métallique.

a. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du complexe dans le réacteur à partir du cobalt sous forme métallique.

b. Qu'est-ce qu'un complexe ? Pourquoi l'atome de cobalt peut-il former un complexe ?
c. Après avoir rappelé la règle de l'octet, donner le schéma de Lewis de la molécule de monoxyde de carbone. Expliquer alors pourquoi le monoxyde de carbone joue un rôle de ligand dans le complexe $HCo(CO)_4$.
d. Montrer qu'en s'entourant des quatre ligands CO et d'un atome d'hydrogène, l'atome de cobalt acquiert une structure stable.
e. Énoncer la règle de Gillespie (théorie VSEPR) concernant la géométrie des molécules. Sachant que cette règle peut s'appliquer aux complexes, prévoir la géométrie du complexe $HCo(CO)_4$.
f. Qu'est ce que l'ion hydrure ? Expliquer alors pourquoi le complexe est appelé hydrure de cobalt tétracarbonyle.

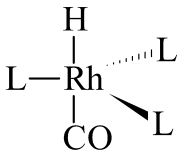
1.3. Catalyse actuelle à base de rhodium

Le procédé, le plus utilisé actuellement pour la réaction d'hydroformylation, a été mis au point en 1975 ; il s'agit d'une catalyse homogène faisant intervenir un catalyseur à base de rhodium. La préparation du catalyseur est la suivante : le Rhodium, sous forme d'hydrure carbonylé, $HRh(CO)_4$ est mis en présence d'un ligand, la triphénylphosphine (L), pour former le complexe rhodium-triphénylphosphine ; ce dernier se présente sous la forme $HRhCO(L)_3$. Ce catalyseur se trouve être très soluble dans le milieu réactionnel organique, dans les conditions de la réaction d'hydroformylation qui a lieu dès 20°C et sous faible pression.

1.3.1. A propos du catalyseur

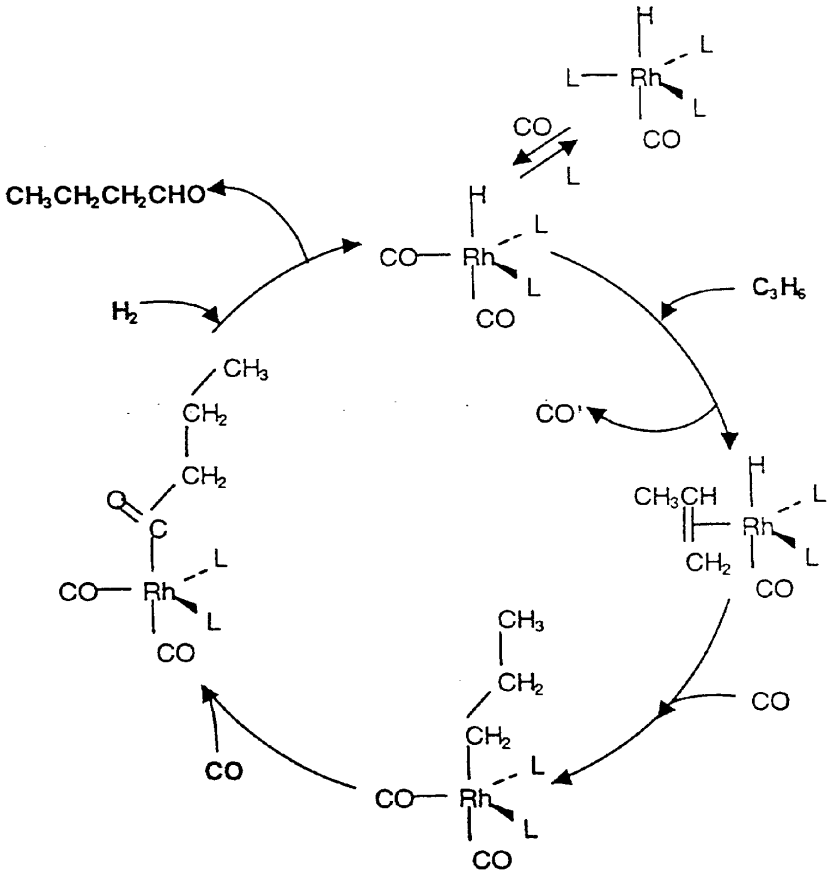
a. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du catalyseur $HRhCO(L)_3$.
b. La triphénylphosphine (L) est issue de la phosphine de formule PH_3. Comment expliquer que la triphénylphosphine joue le rôle de ligand.

c. Justifier le fait que le complexe $HRhCO(L)_3$ adopte la géométrie suivante :



1.3.2. A propos du mécanisme de la réaction catalysée

a. Justifier le fait que cette catalyse au rhodium soit un procédé de catalyse homogène.
b. Le mécanisme de la réaction catalysée est donné, ci-dessous, sous la forme d'un cycle catalytique. A chaque étape, des réactifs entrent dans le cycle et/ou ils proviennent de la réaction précédente ; les produits formés à chaque étape, sortent du cycle et/ou sont les réactifs de l'étape suivante.

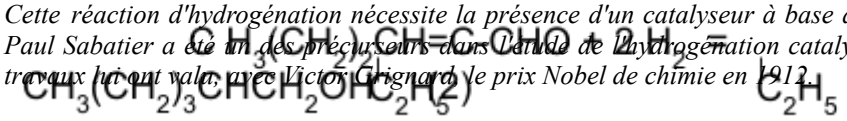


- Écrire l'équation :
  - de la réaction d'amorçage du processus par le complexe de rhodium,
  - de la réaction faisant intervenir le propène comme réactif.
- Justifier le rôle catalytique du complexe de rhodium.

1.3.3. Dans quel domaine de la vie courante utilise-t-on également les propriétés catalytiques du rhodium?

2. Autour du nickel de Sabatier, catalyseur de la réaction d'hydrogénation

La dernière étape de la synthèse du 2-éthylhexan-1-ol est la réaction d'hydrogénation du 2-éthylhexèn-2-al selon:



Cette réaction d'hydrogénation nécessite la présence d'un catalyseur à base de nickel ou de cuivre. Le chimiste français Paul Sabatier a été un des précurseurs dans l'étude de l'hydrogénation catalytique utilisant un métal de transition et ses travaux lui ont valu, avec Victor Grignard, le prix Nobel de chimie en 1912.

2.1. La découverte des propriétés du nickel par Sabatier

En collaboration étroite avec son collègue Senderens, de l'Institut Catholique de Toulouse, Sabatier, inspiré par les recherches de Moissan (action de l'acétylène ou éthyne sur le nickel, le cobalt et le fer préparés par réduction de leur oxyde par le dihydrogène : on obtient alors des « métaux réduits »), continue l'étude de ce type de réactions en utilisant l'éthylène(éthène) comme hydrocarbure insaturé. Avec les trois métaux réduits juste avant l'emploi et maintenus à 300 °C, ils obtiennent un important dépôt de noir de fumée et un gaz renfermant une forte proportion d'éthane. Ils interprètent ce résultat en supposant que l'hydrocarbure utilisé est partiellement décomposé, donnant du carbone solide et du dihydrogène, qui réduit une nouvelle fraction d'éthylène pour donner de l'éthane. Pour vérifier leur hypothèse, ils font passer l'éthylène et du dihydrogène sur une colonne de nickel réduit. Ils constatent que, si le dihydrogène est en excès et si les gaz sont purs, le nickel ne s'altère pas, et que l'on peut transformer de grands volumes d'éthylène en éthane.
Un important procédé d'hydrogénation catalytique vient d'être découvert, et un nouveau et vaste domaine, dont l'importance et l'universalité ne cesseront de s'affirmer, s'ouvre à la recherche en chimie organique. Ce procédé d'hydrogénation utilisant des températures relativement basses évite les réactions d'isomérisation et de polymérisation.
Le nickel de Sabatier est surtout utile quand on veut effectuer des hydrogénations sélectives.

2.1.1. A propos de la découverte de Sabatier

a. D'après le texte sous quelle forme se trouve le nickel lors de son action catalytique ? Comment est-il obtenu ?
b. Écrire l'équation de la première réaction effectuée par Sabatier et Senderens avec le nickel ?
c. c. Comment leur est venue l'idée d'utiliser le nickel comme catalyseur d'hydrogénation ? Quelle réaction a été alors étudiée ?

2.12. La préparation industrielle du nickel de Sabatier

Le nickel de Sabatier est préparé de la façon suivante :

-Dissociation thermique du carbonate de nickel : $NiCO_{3(s)} = NiO_{(s)} + CO_{2(g)}$

-Réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène : $NiO_{(s)} + H_{2(g)} = Ni_{(s)} + H_2O_{(g)}$

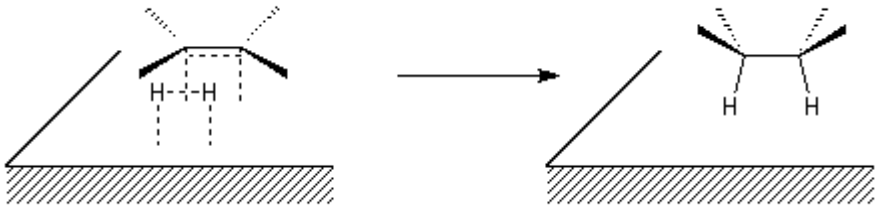
A 573 K, la constante d'équilibre de la réaction de réduction de l'oxyde de nickel vaut K = 530.

a. Exprimer la constante d'équilibre K.
b. Déterminer les valeurs des pressions partielles en dihydrogène et en vapeur d'eau à l'équilibre si la pression totale est égale à 1,5 bar.

2.2. Le mécanisme de l'hydrogénation catalytique

Voici les hypothèses déjà faites par Sabatier sur le mécanisme de la réaction : "j'admets que le dihydrogène agit sur le métal en donnant très rapidement sur sa surface une combinaison. L'hydrure ainsi engendré est facilement et rapidement dissociable, et s'il est mis en présence de matières capables d'utiliser le dihydrogène, il le leur cède en régénérant le métal qui recommence indéfiniment le même effet."

Actuellement, le caractère syn (cis) de l'addition de dihydrogène peut être interprété grâce au modèle suivant dans lequel les réactifs adsorbés à la surface du catalyseur sont dans une disposition géométrique favorable pour la réaction d'addition.



On décompose habituellement le mécanisme de cette catalyse en cinq étapes :

- *Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur,*
- *Adsorption(fixation) des réactifs sur la surface du catalyseur,*
- *Réaction chimique sur la surface du catalyseur,*
- *Désorption des produits (rupture des liaisons entre un corps adsorbé et le métal),*
- *Diffusion des produits vers l'extérieur.*

2.2.1. Indiquer quelles sont les étapes du mécanisme décrites par Sabatier. Quelle(s) propriété(s) du catalyseur évoque-t-il ?

2.2.2. La catalyse étudiée est-elle homogène ou hétérogène ? Justifier.

2.2.3. La vitesse d'hydrogénation est d'autant plus grande que l'on forme rapidement les produits de la réaction.

a. Cette vitesse dépend elle de la géométrie du catalyseur ?
b. Cette vitesse augmente-elle toujours si on augmente les quantités de matière de dihydrogène et d'alcène dans le réacteur ? Justifier.

2.2.4. Le nickel de Sabatier est surtout utile quand on veut effectuer des hydrogénations sélectives car on peut mettre à profit les différences de vitesse d'hydrogénation. D'après le modèle proposé :

a. prévoir de l'éthène (éthylène) ou du propène celui qui va être le plus rapidement hydrogéné.
b. prévoir le résultat de l'action d'une mole de dihydrogène sur une mole de $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ en présence de Ni.

2.2.5. Pourquoi peut-on hydrogéner un alcène à plus basse température en présence de nickel de Sabatier qu'en l'absence de catalyseur ?

PARTIE B

GENIE CHIMIQUE

Procédé de fabrication industrielle du 2-éthylhexan-1-ol

Le procédé de fabrication du 2-éthylhexan-1-ol comporte quatre étapes :

- **préparation** du gaz de synthèse, mélange de CO et H_2,
- **hydroformylation** du propène(réaction OXO),
- **aldolisation** du n-butanal suivie d'une **crotonisation,**
- **hydrogénation** de l'éthyl-2 hexénal.

Le sujet de génie chimique porte sur les deux premières étapes du procédé et plus précisément sur un bilan énergétique et un bilan de matière :

- refroidissement du gaz de synthèse (mélange de CO et H_2) avec production de vapeur surchauffée servant à entraîner une turbine.
- bilan de matière de la réaction d'hydroformylation.

Données

Masses molaires moléculaires:

Molécule	n-butanal iso-butanal	propène	monoxyde de carbone	dihydrogène	dioxygène
M en $g.mol^{-1}$	72	42	28	2	32

Capacités thermiques massiques à pression constante :

Espèce	Eau liquide	Vapeur d'eau à 40 bar	Gaz de synthèse CO et H_2
Cp en $kJ.kg^{-1}.K^{-1}$	4,18	2,80	3,177

Remarque : ces capacités seront considérées constantes dans les intervalles de température considérés.

Chaleur latente de vaporisation de l'eau à 250 ° C sous 40 bar : 1716 $kJ.kg^{-1}$

Unité d'énergie utilisée dans le diagramme : la calorie, symbole cal ; 1 cal = 4, 18 J

1. Refroidissement du gaz de synthèse et production de vapeur surchauffée

*Le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont avec le propène, les réactifs de la réaction d'hydroformylation. Ils constituent le **"gaz de synthèse"**.*
Ce mélange gazeux est fabriqué par une oxydation partielle du méthane que l'on peut résumer par l'équation de réaction suivante : $\boldsymbol{CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2}$
Le brûleur du réacteur d'oxydation partielle est alimenté par les gaz à 25 °C :en méthanesous 40 bar et en oxygène comprimé de 10 bar à 40 bar dans un compresseur centrifuge entraîné par une turbine à vapeur.

*Le gaz de synthèse sortant du réacteur à **1400 °C** est refroidi à **150 °C** dans une série d'échangeurs permettant de produire de la vapeur d'eau surchauffée à **400 °C sous 40 bar** à partir d'eau chaude à **100 °C sous 40 bar**.*

Le gaz traverse d'abord un surchauffeur, puis une chaudière et enfin un économiseur.
L'eau chaude disponible sous 1bar à 100 °C est reprise par une pompe l'amenant à 40 bar toujours à 100 °C, puis envoyée à contre-courant du gaz dans l'économiseur où elle est préchauffée à 250 °C sous 40 bar.
L'eau est ensuite envoyée dans la chaudière où elle est entièrement vaporisée.
La vapeur d'eau saturante à 250 °C sortant de la chaudière est enfin envoyée à contre-courant des gaz pour être surchauffée à 400 °C dans le surchauffeur.

Cette vapeur est envoyée dans une turbine pour y être détendue à 160 °C sous 6 bar.

La puissance récupérée sera utilisée pour entraîner différentes machines tournantes et notamment le compresseur centrifuge pour l'alimentation du réacteur en dioxygène.

*On se propose d'effectuer **des bilans énergétiques** en prenant comme base pour les calculs un débit massique de **1 kg.s^{-1}** **d'eau d'alimentation de la chaudière.***

1.1. Installation industrielle

Réaliser le dessin fonctionnel des circulations de l'eau et du gaz et le légender .

1.2. Production de vapeur surchauffée par le gaz sortant du réacteur

1.2.1. Déterminer la puissance thermique reçue par l'eau dans les trois échangeurs : économiseur, chaudière et surchauffeur.

1.2.2. Quelle est la puissance thermique fournie par le gaz de synthèse si le rendement de la chaudière est de 80 % ?

1.2.3. En déduire le débit massique de gaz en sortie du réacteur nécessaire pour produire la vapeur surchauffée.

1.3. Compression de l'oxygène alimentant le réacteur

On souhaite utiliser la vapeur surchauffée, produite dans le surchauffeur, pour entraîner une turbine à vapeur reliée à un compresseur. Ce dernier comprime le dioxygène alimentant le réacteur d'oxydation .
La compression de l'oxygène dans le compresseur centrifuge peut être considérée comme **polytropique**, c'est à dire intermédiaire entre une compression isotherme et une compression adiabatique.
La puissance à fournir pour une compression polytropique est donnée par la relation suivante :

$$P = Q_M \cdot \frac{R}{M} . T_{aspiration} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \left[\left(\frac{p_{refoulement}}{p_{aspiration}} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

avec : **P** : Puissance de compression en **Watt**
Q_M : Débit massique en **kg.s^{-1}**,
R : Constante des gaz parfaits. **R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}**,
M : Masse molaire du gaz en **kg.mol^{-1}**,
$T_{aspiration}$: Température à l'aspiration du compresseur en **Kelvin**,
k : coefficient polytropique. **k = 1,55.**

1.3.1. Quel doit être le débit massique d'oxygène à l'entrée du réacteur d'oxydation pour que le débit massique de gaz en sortie de réacteur soit celui calculé précédemment ? On considère que la réaction d'oxydation est totale et que les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

1.3.2. Quelle différence y a-t-il entre une compression adiabatique et une compression isotherme ? Est-il aisé de réaliser des compressions parfaitement isothermes ou parfaitement adiabatiques ?

1.3.3. Calculer la puissance à fournir au compresseur d'oxygène sachant que son rendement est de 75 %.

1.4. Entraînement par la vapeur de la turbine reliée au compresseur de dioxygène

On souhaite déterminer le débit massique de la vapeur produite dans le surchauffeur qu'il faut envoyer dans la turbine reliée au compresseur du dioxygène..

1.4.1. Quelle est la différence entre une vapeur d'eau surchauffée et une vapeur d'eau saturée?

1.4.2. Pourquoi surchauffe-t-on la vapeur avant de l'envoyer dans la turbine ?

1.4.3. Pour déterminer la puissance fournie par la vapeur à la turbine lors de sa détente, il faut connaître la variation d'enthalpie de la vapeur. Pour cela, on utilise le diagramme de Mollier, fourni en **annexe 2**, qui permet de lire en ordonnées l'enthalpie donnée en kcal.kg^{-1}. Ce diagramme présente des isothermes (en °C) et des isobares (en bar). Quelques points ont été représentés :

- E , vapeur d'eau saturante à 1 bar donc à 100 °C
- $S_{E,}$ vapeur d'eau saturante à l'entrée du surchauffeur (40 bar et 250°C)
- $S_{S,}$ vapeur d'eau surchauffée à la sortie du surchauffeur (40 bar et 400°C)

a. Vérifier, à l'aide des enthalpies lues sur le diagramme que l'on retrouve la puissance thermique reçue par la vapeur dans le surchauffeur est la même que celle calculée en en 1.1.
b. Positionner sur le diagramme le point V représentant la vapeur à la sortie de la turbine. Déterminer la variation d'enthalpie de la vapeur. En déduire la puissance fournie à la turbine par 1 $kg.s^{-1}$ de vapeur surchauffée.

1.4.4. Quelle est la puissance délivrée par la turbine sachant que son rendement est de 70 %?

1.4.5. Comparer cette puissance à celle nécessaire pour comprimer le dioxygène. Comment peut-on utiliser l'excédent de puissance fournie ?

2. Hydroformylation du propène, réaction OXO

*Le schéma de procédé est donné en **annexe 1, à rendre à la copie**.*

*Le propène réagit en quantité stoechiométrique avec le "gaz de synthèse" (on considèrera un rapport molaire $H_2/CO = 1$ dans le gaz de synthèse) et donne un mélange de deux isomères du butanal dans le rapport : n-**butanal/iso-butanal = 9**. L'équation de la réaction d'hydroformylation du propène conduisant au n-butanal ou à l'iso-butanal est donnée ci-dessous :*

$$CH_3 - CH = CH_2 + CO + H_2 \rightleftharpoons CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO$$

La réaction a lieu sous une pression de 18 bar et à une température de 90°C. Le catalyseur utilisé est un mélange d'hydrure de rhodium carbonyle et de triphénylphosphine.
*Le taux de conversion par rapport au propène et au monoxyde de carbone dans le réacteur est de : **85 %**.*
*Le propène et le mélange CO, H_2 alimentent en réactifs frais le réacteur (**A**). Ils sont rejoints avant l'entrée du réacteur par le recyclage des réactifs non convertis dans (**A**).*
*A la sortie du réacteur, les produits de la réaction (n-butanal et iso-butanal), le catalyseur et les réactifs non convertis sont séparés dans le ballon de détente (**B**). Les gaz qui n'ont pas réagi (propène, CO et H_2) sont recyclés à l'entrée du réacteur.*
*Le catalyseur, après régénération dans (**C**) est renvoyé dans le réacteur.*
*Les butanals (n et iso) sont ensuite séparés par distillation dans la colonne (**D**).*
*La pureté du butanal dans le soutirat est de **98 %**. Celle de l'iso-butanal dans le distillat est également de **98 %**.*
*On souhaite obtenir une production de **50 t par heure de n-butanal** dans le soutirat pour l'envoyer dans l'atelier d'aldolisation.*

2.1. Caractéristiques des lignes d'écoulements

2.1.1. A l'aide du descriptif du procédé, indiquer les espèces chimiques présentes dans les différentes lignes d'écoulements sur le schéma fourni en **annexe 1**, à rendre avec la copie.

2.1.2. A l'aide des données numériques fournies par le descriptif, déterminer les débits massiques des différentes espèces dans les lignes d'écoulement :

a. dans le soutirat,
b. à l'entrée de la colonne à distiller et dans le distillat,
c. à l'entrée et à la sortie du réacteur,
d. dans le recyclage.

2.2. Alimentation du réacteur OXO en "gaz de synthèse"

2.2.1. Déterminer le débit d'alimentation du "gaz de synthèse" dans la conduite 2.
En déduire le débit de gaz sortant du réacteur d'oxydation du méthane.

2.2.2. En utilisant les résultats obtenus à la question 1.3, calculer le débit de vapeur d'eau produite par le refroidissement de ces gaz.

2.2.3. Dans les procédés industriels, le rapport molaire H_2/CO est toujours supérieur à 1 du fait de l'existence de réactions parasites dans le réacteur OXO où a lieu l'hydroformylation. Justifier.

PARTIE C

CHIMIE ORGANIQUE

Synthèses et applications industrielles du 2-éthylhexan-1-ol

Cette partie comporte de nombreuses questions indépendantes portant d'une part sur l'étude des réactions mises en œuvre dans les procédés de synthèse industrielle du 2-éthylhexan-1-ol et d'autre part, sur les utilisations industielles de cet alcool supérieur : plastifiants, acrylates et améliorant d'indice de cétane pour le gazole.

Données :

Masses molaires atomiques :

Atome	H	C	O
Masse molaire atomique en $g.mol^{-1}$	1	12	16

Volume molaire dans les conditions normales de température et de pression :

$V_m = 22,4\ L.\ mol^{-1}$

1. Synthèse industrielle du 2-éthylhexanol

La synthèse du 2-éthylhexan-1-ol est obtenue par l'aldolisation du butanal en milieu alcalin, suivie de la deshydratation puis de l'hydrogénation de l'aldol. Le butanal peut provenir soit de l'aldolisation de l'éthanal, soit de la synthèse OXO du propène, cette seconde voie est la plus utilisée industriellement.

1.1. Procédé d'obtention du butanal par aldolisation de l'éthanal

L'éthylène A est oxydé (réaction 1) par le dioxygène en présence d'un catalyseur en éthanal B ; B est ensuite aldolisé (réaction 2) en milieu alcalin pour former le 3-hydroxybutanal C ; ce dernier est deshydraté (réaction 3) en crotonaldéhyde D ; enfin D est hydrogéné (réaction 4) en butanal E.

1.1.1. Écrire l'équation de la réaction 1.

1.1.2. La réaction 2 se fait en présence de potasse et aboutit au 3-hydroxybutanal :

b. Quelle est la formule chimique de la potasse ?
c. À quoi est dû le "milieu alcalin" ?
d. Le composé C a pour formule brute $C_4H_8O_2$: écrire l'équation de la réaction 2.
e. Quel est le rôle de la potasse dans la réaction ?
f. Préciser le mécanisme de la réaction.
g. Quel type de stéréoisomérie peut présenter le composé C ? Justifier et écrire les différents stéréoisomères en précisant leur configuration.

1.1.3. C est déshydraté en crotonaldéhyde D dans la réaction 3 :

a. Donner la formule brute de D.
b. Combien d'isomères de constitution peuvent être formés au cours de cette réaction ? Donner leur(s) formule(s) semi-développée(s).

c. Le composé D est obtenu sera préférentiellement. Justifier
d. Le composé D peut-il avoir plusieurs stéréoisomères ? Dans l'affirmative, représenter-les, donner leur configuration ainsi que la relation d'isomérie qui les lie.

1.1.4. L'hydrogénation de D conduit au butanal suivant la réaction 4 :
a. Dans quelles conditions peut-on effectuer l'hydrogénation de D en butanal ?
b. Écrire l'équation de la réaction.

1.2. Obtention du butanal par le procédé OXO

Le butanal E peut aussi être obtenu par l'hydroformylation (réaction 5) du propène F, issu du cracking, et du mélange de CO et H_2, issu de la réaction d'oxydation du méthane à 1400°C et 25 bars par le dioxygène suivant l'équilibre de Boudouard (réaction 6). Cette réaction d'hydroformylation se fait en présence d'un catalyseur à base de Rhodium, procédé de catalyse homogène, mis au point en 1975. La préparation du catalyseur est la suivante : le Rhodium, sous forme d'hydrure carbonylé, $RhH(CO)_4$ est mis en présence d'un ligand, la triphénylphosphine (TPP), pour former le complexe rhodium-TPP ; ce dernier se présente sous la forme $RhHCO(TPP)_3$ et se trouve être très soluble dans le milieu réactionnel organique, dans les conditions de la réaction qui a lieu dès 20°C et sous faible pression.

1.2.1. Écrire l'équation de la réaction de Boudouard (réaction 6).

1.2.2. A propos de la réaction d'hydroformylation (réaction 5).
c. Écrire l'équation de la réaction.
d. Cette réaction doit en partie son nom au formaldéhyde car tout se passe comme s'il y avait addition de méthanal, appelé aussi formaldéhyde, sur la double liaison. Vérifier cette affirmation.
e. L'addition conduit à un autre isomère ramifié. Justifier sa formation, donner sa formule semi-développée et son nom.
f. Quelle(s) autre(s) réaction(s) parasite(s) est(sont) susceptible(s) de se produire ?

1.3. Transformation du butanal en 2-éthylhexan-1-ol

Le butanal E est à son tour aldolisé (réaction 7) en 2-éthyl-3-hydroxyhexanal F, en présence de soude à une température comprise entre 80 et 130°C (procédé Rhurchemie). L'élimination, en continu, d'une molécule d'eau (réaction 8) conduit au 2-éthylhex-2-énal G. L'hydrogénation de G (réaction 9) conduit au 2-éthylhexan-1-ol H.

1.3.1. La réaction 7 est la réaction d'aldolisation du butanal :
a. Combien de stéréoisomères possède l'aldol F ? Justifier.
b. Représenter les stéréoisomères suivant la représentation de CRAM et préciser les relations de stéréoisomérie qui existent entre eux.
c. Écrire l'équation de la réaction 7 avec les formules brutes des composés.
d. Une mole de soude réagit dans une première étape avec une mole de butanal.
- Quel est le composé I obtenu à l'issue de cette première étape ?
- Quel est le rôle de la soude dans cette première étape ?
e. Quel est le rôle de ce composé I dans la deuxième étape de la réaction ?
f. Préciser le mécanisme de cette deuxième étape.

1.3.2. La réaction 8 est la réaction de deshydratation de l'aldol F :
a. Quelle est la formule brute du produit G formé ?
b. G est-il soluble ou insoluble dans l'eau ? Justifier
c. Écrire les différentes formes mésomères de G.

d. Représenter les différents stéréoisomères de G.
e. Quel intermédiaire réactionnel est à l'origine de G ?

1.3.3. La réaction 9 est la réaction d'hydrogénation de l'alcène G :
a. Écrire l'équation de la réaction 9.
b. Le produit H formé est-il chiral ? Justifier.
c. Quelles sont les conditions opératoires de la réaction 9 ?
d. Bilan de matière :
- Quel volume de dihydrogène est nécessaire, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), pour la réaction d'hydrogénation d'une tonne de G ?
- Quelle masse de produit H est alors obtenue ?

2. Applications industrielles du 2-éthylhexanol

2.1. Les plastifiants, fluides diélectriques, huiles hydrauliques et lubrifiants

Le 2-éthylhexan-1-ol (composé H) a, parmi tous les alcools supérieurs, la plus grande importance économique. Il est utilisé principalement pour la fabrication d'esters de diacides carboxyliques, comme les acides adipique et phtalique, par exemple. Ces diesters (respectivement composés J et K) fabriqués à partir de cet alcool, sont le dioctyladipate (DOA) et le dioctylphtalate (DOP), utilisés comme plastifiants. Le DOP trouve une autre utilisation comme fluide diélectrique pour condensateurs, à la place des diphényles chlorés qui présentent certains effets toxiques. D'autres esters du 2-éthylhexan-1-ol, obtenus en particulier à partir de diacides aliphatiques, sont utilisés comme huiles hydrauliques ou comme composés pour lubrifiants.

2.1.1. Écrire les équations des réactions ayant lieu entre l'alcool H et les acides adipique (acide 1,4-butanedioïque) et phtalique L (benène disubstitué par deux fonctions acide carboxylique en position 1,2 ou ortho).

2.1.2. Le DOA (composé J) est l'adipate de di-2-éthylhexyle, tandis que le DOP (composé K) est le phtalate de di-2-éthylhexyle ; écrire leur formule semi-développée.

2.1.3. Quel est le nom de ces réactions ?

2.1.4. Quelles sont les caractéristiques thermodynamiques et cinétiques de ces réactions ?

2.1.5. Pour quelle raison préfère-t-on utiliser l'anhydride phtalique à la place de l'acide phtalique ?

2.1.6. Écrire l'équation de la réaction entre l'alcool H et l'anhydride phtalique.

2.2. Les acrylates

Très utilisés comme solvants dans les peintures acryliques, les acrylates sont des esters de l'acide acrylique. Les acrylates peuvent être transformés en polyacrylates par des réaction de polymérisation ; les polyacrylates peuvent être utilsés comme fibres synthétiques, comme superabsorbants, par exemple. L'acide acrylique peut être fabriqué par réaction avec CO et H_2 sur de l'éthyne (acétylène) en présence d'un catalyseur à base de nickel.

2.2.1. Écrire la formule semi-développée de l'acide acrylique dont le nom en nomenclature officielle et l' acide prop-2-ènoïque.

2.2.2. Écrire l'équation de la réaction chimique permettant de synthétiser cet acide sachant qu'il se forme aussi une molécule d'eau.

2.2.3. L'acide acrylique réagit avec le 2-éthylhexan-1-ol pour former l'acrylate de 2-éthylhexyle : écrire l'équation de cette réaction en précisant le type de réaction.

2.2.4. Ce composé peut polymériser :
- de quel type de polymérisation s'agit-il ?
- quel est le motif du polymère obtenu ?

2.3. Améliorant d'indice de cétane

Les alcools supérieurs, comme le 2-éthylhexan-1-ol peuvent être ajoutés aux gazoles pour augmenter leur indice de cétane. L'indice de cétane est le pourcentage en volume de cétane dans un mélange de cétane $C_{16}H_{34}$ et d'α-méthyl-naphtalène $C_{11}H_{10}$ présentant la même qualité d'allumage qu'un carburant donné testé.

2.3.1. Qu'est-ce qu'un gazole et comment-est il obtenu industriellement ?

2.3.2. Le cétane est-il un hydrocarbure saturé ? Justifier.

2.3.3. Donner la formule développée de l'α-méthyl-naphtalène $C_{11}H_{10}$.

2.3.4. Qu'advient-il au 2-éthylhexan-1-ol quand il est injecté avec les hydrocarbures dans la chambre de combustion ? Écrire l'équation de la réaction qui se produit si l'air admis est suffisant pour que la transformation du 2-éthylhexan-1-ol soit complète.

Annexe 1
Schéma de procédé de l'étape d'hydroformylation du propène
À rendre avec la copie