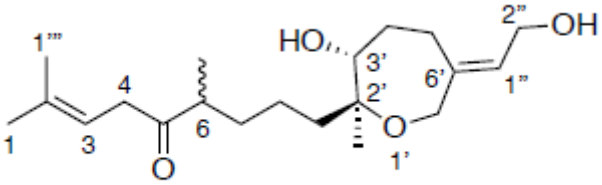
PC	**DS 5 CHIMIE**	**Durée : 4 h**
Mercredi 22 janvier 2025		**Calculatrice non autorisée**

Toutes les réponses doivent être justifiées. Toutes les parties sont indépendantes.

Partie I : Le Zoapatanol

Le (+)-zoapatanol est un oxépane diterpénoïde isolé des feuilles de la plante mexicaine zoapatle (*Montanoa tomentosa*), que les femmes mexicaines utilisent depuis des siècles en décoction pour provoquer les règles, faciliter l'accouchement ou mettre fin à une grossesse précoce. Des études récentes confirment que le zoapatanol et ses métabolites pourraient être responsables de l'activité antifertile observée. En 1979, l'isolement et la structure (ci-dessous) du (+)-zoapatanol ont été décrits.



(+)-Zoapatanol

En raison de son profil biologique et de sa structure complexe, plusieurs approches synthétiques ont été envisagées pour sa préparation. Au total, sept synthèses du zoapatanol ont été publiées parmi lesquelles deux sont énantiosélectives.
La première partie de ce problème se focalise sur une synthèse racémique décrite par l'équipe de R. Chen. La deuxième partie aborde une synthèse plus récente, également racémique, décrite par l'équipe de J. Cossy.
Une liste d'oxydants de réducteurs, des tables de RMN d'IR et une table de pKa sont fournies en fin de partie.

Questions préliminaires

1- Donner la configuration absolue des centres stéréogènes 2' et 3' du (+)-zoapatanol en justifiant votre réponse.

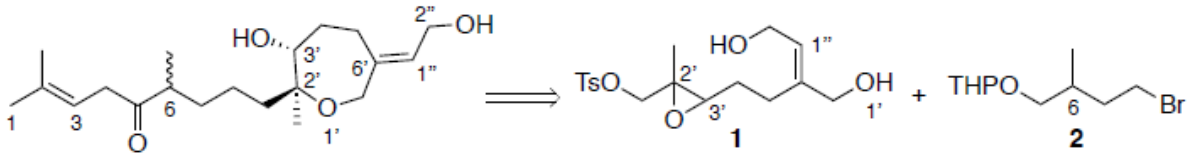
Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) du (+)-zoapatanol comporte, entre autres, les signaux suivants :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
5,30	1	t, ^3J = 7,0 Hz	3,16	2	d, ^3J = 7,0 Hz
5,47	1	t, ^3J = 7,0 Hz	1,73	3	s
4,20	2	d, ^3J = 7,0 Hz	1,63	3	s

2- Attribuer les différents signaux du tableau à un ou des atomes d'hydrogène caractéristiques du (+)-zoapatanol en justifiant les multiplicités observées (voir les données RMN en fin d'énoncé). Expliquer le choix du solvant.

Synthèse de R. Chen (1980)1

La première synthèse totale du (±)-zoapatanol, décrite par l'équipe de R. Chen, nécessite de préparer à la fois l'époxy-diol **1** et le bromure aliphatique **2**, comme le suggère le plan rétrosynthétique du Schéma 1. Une fois ces deux précurseurs obtenus, ils sont assemblés, puis quelques transformations supplémentaires permettent d'aboutir à la molécule de (±)-zoapatanol.



(±)-Zoapatanol

Schéma 1

L'époxy-diol **1** a été préparé à partir du myrcène, un monoterpène naturel, selon la séquence du Schéma 2.

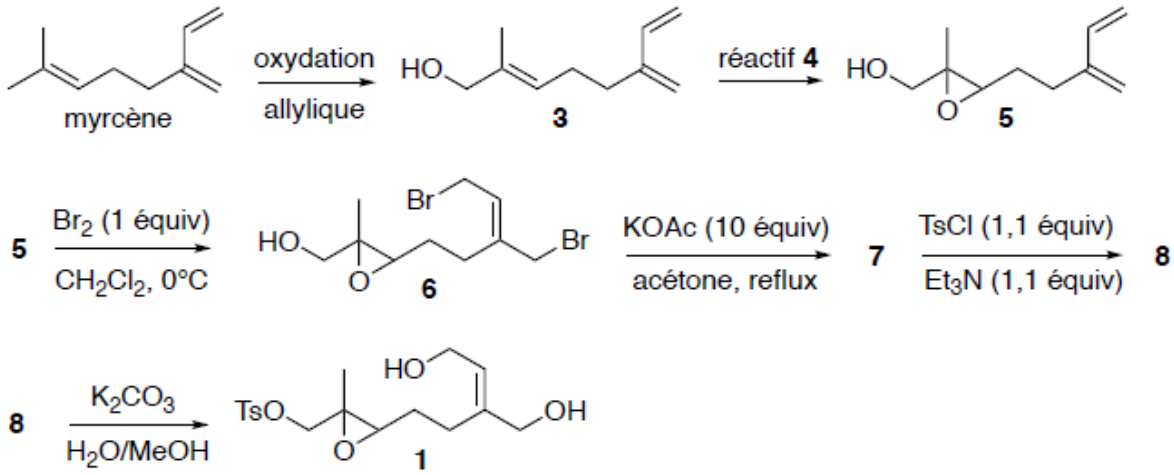


Schéma 2

3- Proposer un réactif **4** permettant la formation de l'époxy-alcool **5** à partir de l'alcool allylique **3**. Justifier la régiosélectivité observée lors de cette réaction. Montrer qu'il s'agit d'une réaction d'oxydation.

4- A l'aide du Document 1, proposer un mécanisme justifiant la formation du composé dibromé **6** à partir de l'époxy-alcool **5** (la stéréochimie de la double liaison du composé dibromé ne sera pas discutée). Pourquoi est-il important de n'utiliser qu'un équivalent de dibrome dans cette réaction ?

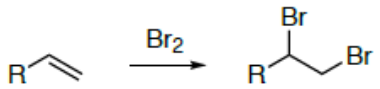
5- Donner la structure du composé **7** obtenu par traitement du dibromé **6** par un excès d'éthanoate de potassium (KOAc soit $KOC(=O)CH_3$).

6- Donner la structure du composé **8** obtenu par traitement du composé **7** par du chlorure de tosyle (TsCl) en présence de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette étape ? En raisonnant par analogie avec la réaction d'un alcool et d'un chlorure d'acide, proposer un mécanisme pour cette réaction.

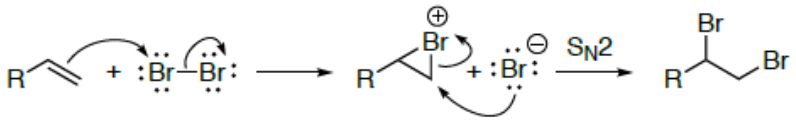
~~**7-** Quel type de réaction a lieu lors de la formation de l'époxy-diol **1** à partir du composé **8** ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.~~

Document 1 *: Bromation des alcènes*

La réaction de bromation des alcènes permet d'accéder à des alcanes 1,2-dibromés (ces derniers pouvant, entre autres, être utilisés pour la formation d'alcynes). La réaction s'effectue par traitement d'un alcène par du dibrome, dans un solvant inerte et à l'abri de la lumière pour éviter des réactions radicalaires parasites.



D'un point de vue mécanistique, il y a, dans une première étape, formation d'un ion bromonium ponté, issu de l'attaque de la double liaison sur le dibrome. Il s'ensuit une attaque nucléophile du bromure formé (Br^-) sur l'ion bromonium via un mécanisme S_N2.



Le bromure aliphatique **2**, dont la fonction alcool est protégée par un groupement tétrahydropyrane (THP), a été synthétisé à partir du bromure allylique **9** (Schéma 3).

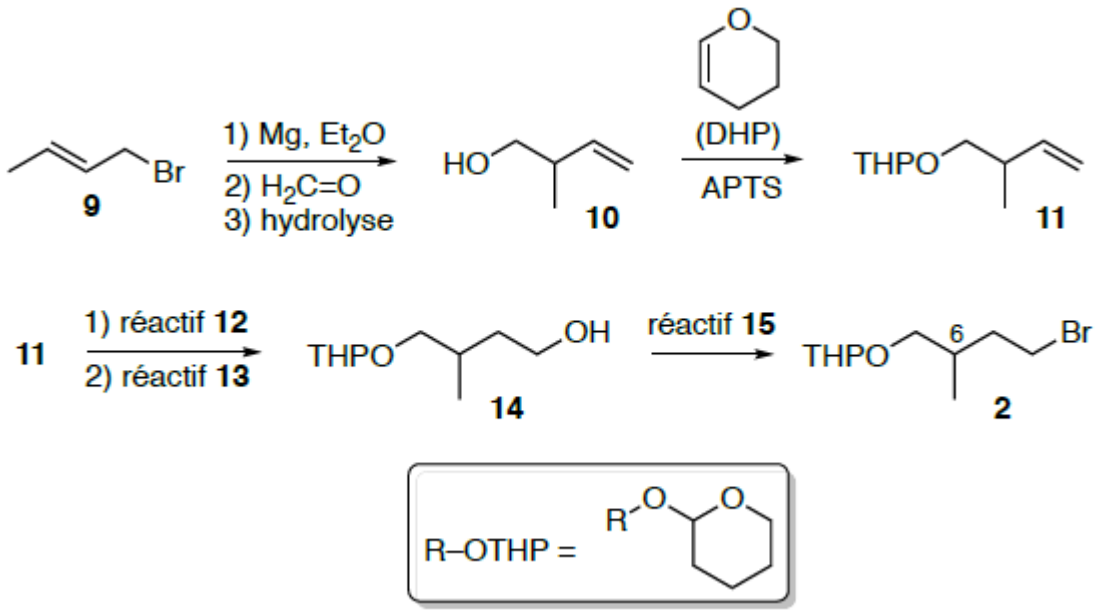


Schéma 3

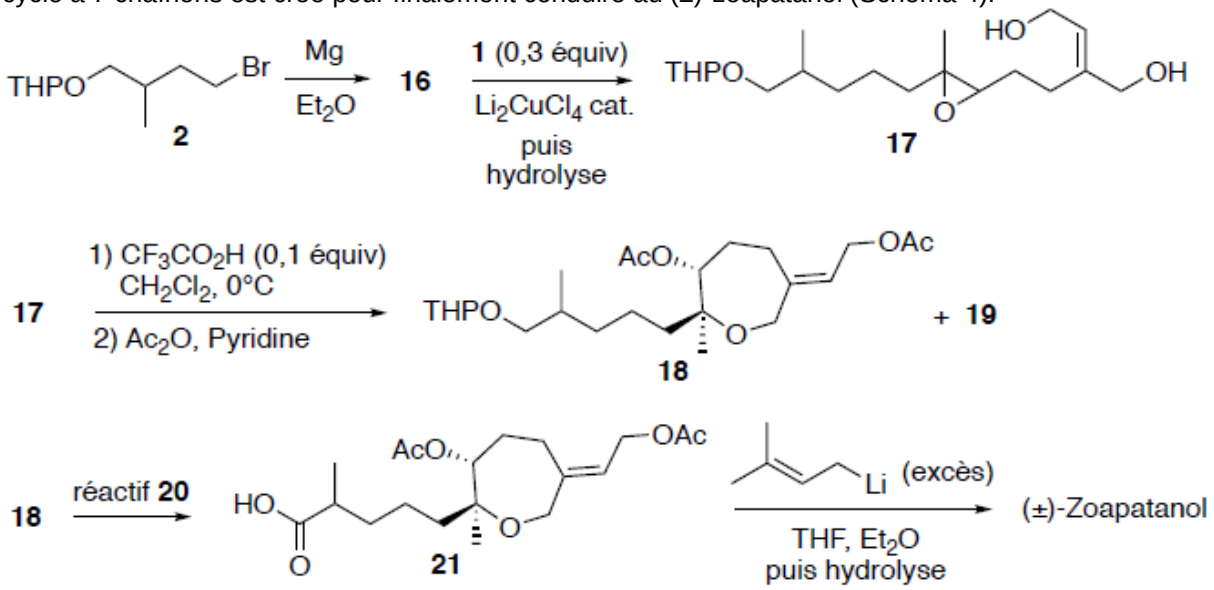
8- Le traitement du bromure allylique **9** par du magnésium, suivi de l'addition de méthanal ($H_2C=O$) conduit après hydrolyse à la formation de l'alcool **10**. A l'aide d'un modèle approprié, expliquer la formation de l'alcool **10** à partir du bromure allylique **9**.

9- Proposer un mécanisme réactionnel pour la protection de l'alcool **10** en présence de dihydropyrane (DHP) et d'acide 4-toluènesulfonique (APTS). Justifier la régiosélectivité de la réaction. Quelle est la fonction créée lors de cette transformation.

10- En deux étapes, l'alcène **11** est transformé en alcool primaire **14**. Indiquer les conditions réactionnelles pour ces deux réactions : réactif **12** et réactif **13**.

11- Le dérivé bromé attendu **2** est finalement obtenu par traitement de l'alcool **14** par un réactif approprié. Proposer des conditions réactionnelles pour effectuer cette réaction (réactif **15**). Quel

Dans la suite de la synthèse les fragments **1** et **2** sont assemblés, puis après quelques fonctionnalisations, le cycle à 7 chaînons est créé pour finalement conduire au (±)-zoapatanol (Schéma 4).



THF : tétrahydrofurane.

Schéma 4

12- Donner la structure du composé **16** et indiquer les principales conditions à respecter (en les justifiant) pour réaliser sa préparation avec succès.

13- Dans la formation de l'époxy-diol **17**, pourquoi est-il nécessaire d'utiliser un excès de composé **16** ? Proposer une alternative qui aurait pu permettre d'éviter l'utilisation d'un tel excès.

14- L'époxy-diol **17** est ensuite cyclisé en présence d'une quantité catalytique d'acide 2,2,2-trifluoroéthanoïque (CF_3CO_2H). Quel est le rôle de cet acide ? Comparer son pK_A à celui de l'acide éthanoïque (CH_3CO_2H). Justifier votre réponse.

15- A côté du produit attendu **18** se forme un autre composé cyclique à six chaînons, **19**. Proposer une structure pour ce composé (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie du composé **19**). Proposer une méthode pour séparer les composés **18** et **19**.

16- Sachant que le groupement THPO se déprotège facilement en milieu acide aqueux, proposer des conditions réactionnelles et le type de réactif **20** pour préparer le précurseur **21** directement à partir du composé **18**.

17- Lors de la dernière étape qui aboutit à la formation du zoapatanol, les auteurs utilisent un excès d'organolithien (dont la réactivité est proche de celle de l'organomagnésien correspondant). Proposer une explication.

Synthèse de J. Cossy (2005)

Une autre synthèse racémique du zoapatanol décrite par l'équipe de J. Cossy fait intervenir une réaction de cyclisation efficace pour la formation du cycle à sept chainons. La synthèse débute avec la préparation des deux précurseurs **26** et **32** (Schéma 5 et Schéma 6), qui sont ensuite assemblés.

Schéma 5

Une des fonctions alcool du diol **22** est protégée via la formation d'un éther silylé (Document 2) avec le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBSCl), puis la fonction alcool restante est mise à réagir avec le réactif **23** pour conduire au composé **24**. L'analyse du composé **24** par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) à 300 MHz dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$) fournit des spectres qui présentent, entre autres les caractéristiques suivantes :

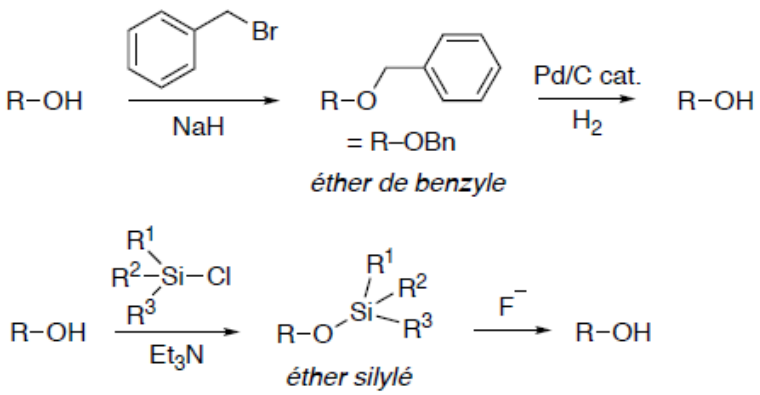
• IR : bande d'absorption intense à 1730 cm^{-1} ;

• RMN ^1H : un triplet à 9,78 ppm intégrant pour un hydrogène dont la constante de couplage ^3J a pour valeur 1,8 Hz.

18- A l'aide de ces données spectroscopiques, proposer, en justifiant votre réponse, une structure pour le composé **24** (voir les données RMN et IR). Quel type de réactif **23** permet de former le produit **24**.

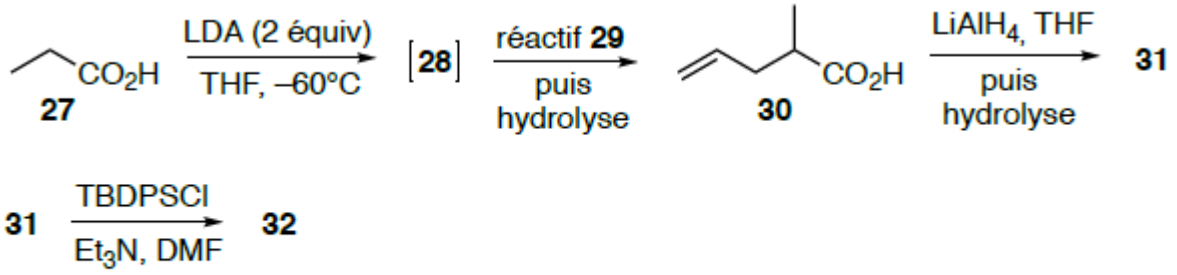
Document 2 *: Protection de la fonction alcool via la formation d'éthers*

Dans une synthèse, les groupements hydroxyles sont très souvent protégés. Les groupements protecteurs couramment utilisés pour réaliser ces protections sont les éthers de benzyle (R–OBn) et/ou les éthers silylés (R–OSi$R^1R^2R^3$). Les conditions correspondant à leur formation via des réactions de substitution, ainsi que celles de leur déprotection, sont décrites ci-dessous.



Les éthers de benzyle sont facilement déprotégés par hydrogénolyse (H_2, Pd/C cat.), alors que les éthers silylés sont coupés en présence d'ions fluorures. Les éthers silylés fréquemment utilisés sont ceux comportant un groupement *tert*-butyldiméthylsilyle (R^1 = *t*Bu, $R^2 = R^3$ = Me) abrégé TBS, ou un groupement *tert*-butyldiphénylsilyle (R^1 = *t*Bu, $R^2 = R^3 = C_6H_5$) abrégé TBDPS.

La synthèse du deuxième fragment (composé **31**) débute par le traitement de l'acide carboxylique **27** par deux équivalents de diisopropylamidure de lithium (LDA, *i*Pr2NLi) pour conduire à l'intermédiaire **28** (Schéma 6).



THF : tétrahydrofurane. DMF : *N,N*-diméthylformamide

Schéma 6

19- Proposer une structure pour l'intermédiaire **28**. Pourquoi utilise-t-on deux équivalents de diisopropylamidure de lithium (LDA) ?

20- Proposer un réactif (réactif **29**) permettant la formation de l'acide **30** à partir de l'intermédiaire **28**.

21- Proposer une structure pour le composé **31**, obtenu par réaction de l'acide carboxylique **30** avec $LiAlH_4$ réducteur puissant.

22- A l'aide du Document 2, proposer une structure pour le composé **32** obtenu à partir du composé **31** par traitement avec du chlorure de *tert*-butyldiphénylsilyle (TBDPSCl) en milieu basique.

Par la suite, le composé **32** est traité par du 9-BBN pour conduire au composé **33**. Ce dernier est engagé dans une réaction de couplage de Suzuki-Miyaura en présence de l'iodure vinylique **26** et d'une quantité catalytique de palladium en milieu basique (K_3PO_4, Schéma 7).

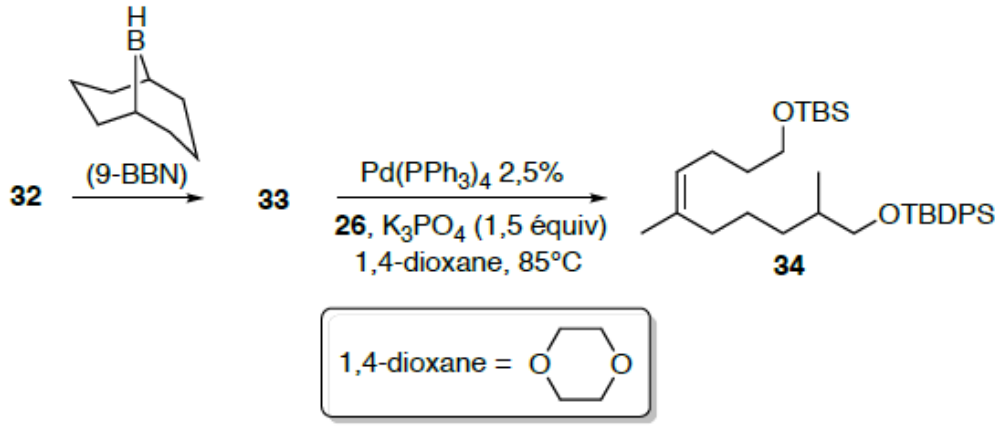


Schéma 7

23- Proposer une structure pour le composé **33**. Proposer une synthèse du 9-BBN.

La réaction de couplage de Suzuki-Miyaura, dont l'un des auteurs a obtenu le prix Nobel de chimie en 2010, est une réaction très utilisée dans l'industrie pharmaceutique. Le mécanisme simplifié de la réaction fait intervenir trois étapes élémentaires (Schéma 8).

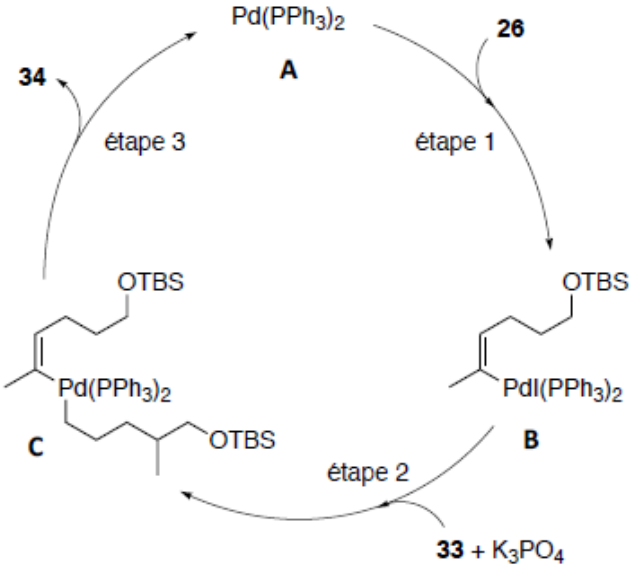


Schéma 8

24- Donner les nombres d'oxydation formels du palladium dans les intermédiaires **A**, **B** et **C**.

25- Nommer les étapes élémentaires 1 et 3.

Une fois le couplage de Suzuki-Miyaura réalisé, le composé **33** est, après différentes étapes, transformé en éther **43** (Schéma 9, ci-dessous).

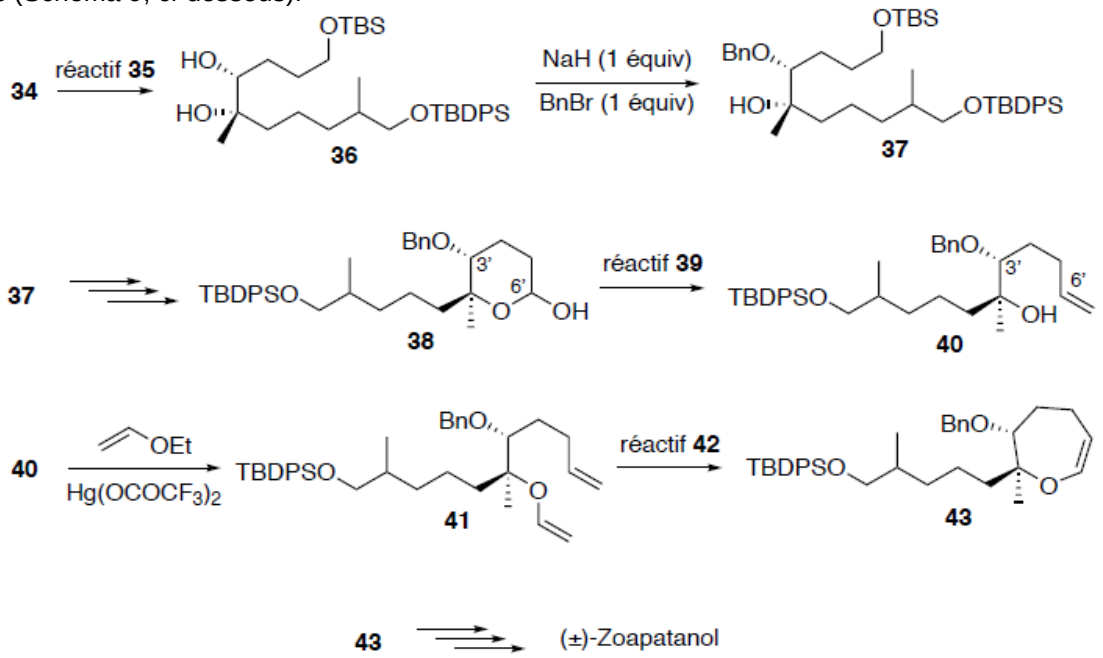


Schéma 9

26- Sans s'intéresser à la stéréochimie du produit, proposer des conditions (réactif **35**) pour préparer un diol **36** à partir de l'alcène **34**. La stéréospecificité de cette réaction correspond-elle à celle du passage de **34** à **36** ?

27- Justifier la régiosélectivité de la protection par le benzyle (Bn) du diol **36** (Document 2).

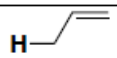
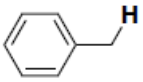
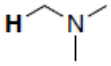
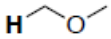
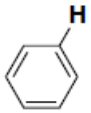
Par départ du groupe *tert*-butyldiméthylsilyle (TBS), oxydation de l'alcool libéré en acide carboxylique, puis semi-réduction de la lactone résultante par l'hydrure de diisobutylaluminium, l'alcool **37** est transformé en lactol **38** en trois étapes.

28- Quel est le nom de la fonction chimique portée par l'atome de carbone fonctionnel C6' du lactol **38** ? Cette molécule est en équilibre avec une forme minoritaire ouverte. Proposer le mécanisme correspondant.

Finalement, le (±)-zoapatanol est obtenu en quelques étapes non étudiées ici à partir du composé **43**.

DONNEES

RMN ^1H (gamme de déplacements chimiques)

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

IR (gamme de fréquences de vibration)

Liaison	ν (cm^{-1})	Intensité
O–H alcool	3650–3200	forte, large
C=O ester aliphatique	1750–1730	forte
C=O ester conjugué	1730–1715	forte
C=O aldéhyde aliphatique	1740–1720	forte
C=O cétone aliphatique	1725–1705	forte
C=O aldéhyde conjugué	1705–1680	forte
C=O cétone conjuguée	1705–1680	forte
C=C alcène	1675–1645	moyenne
C=C alcène conjugué	1650–1635	moyenne

pK_A de quelques acides dans l'eau.

Couple	pK_A
$CF_3CO_2H/CF_3CO_2^-$	– 0,8
$CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$	4,8
HCO_3^-/CO_3^{2-}	10,3
Et_3NH^+/Et_3N	10,8
ROH/RO^-	16 (alcool primaire)
	16,5 (alcool secondaire)
	17 (alcool tertiaire)
$(iPr)_2NH/(iPr)_2N^-$	36
$R\text{-}H/R^-$	~ 50

Oxydants couramment utilisés en chimie organique

Oxydants	Conditions d'utilisation
CrO_3(s), H_2SO_4	Oxydation d'alcools simple non fonctionnalisés, suroxydation possible
Complexe CrO_3-pyridine	Oxydation ménagée d'alcools (sans suroxydation), composé sensible aux acides fort
Chlorochromate de pyridinium : $ClCrO_3^-$ $pyrH^+$	Oxydation des alcools allyliques en aldéhydes correspondant, oxydation des alcools primaires en aldéhydes ou en acides carboxyliques suivant les conditions

Réactivité relative des agents réducteurs donneur d'hydrure

	Chlorure d'acyle	Aldéhyde ou cétone	Ester	Ion carboxylate
$LiAlH_4$	alcool	alcool	alcool	alcool
$LiAlH(O^tBu)_3$	aldéhyde	alcool	alcool	
$NaBH_4$		alcool		
DIBAL		alcool	aldéhyde	alcool

Partie II : Complexes et précipités

Toutes les parties sont indépendantes les unes des autres et mettant en évidence les liens entre complexation-précipitation et complexation-acido-basicité.

A. Orbitales moléculaires d'un complexe utilisé dans les batteries (Mines-Ponts)

Le vanadium, élément métallique de numéro atomique Z = 23, est traditionnellement utilisé dans les alliages métalliques à hautes performances. D'intenses recherches ont été menées pour mettre à profit les propriétés d'oxydo-réduction de cet élément pour des applications dans l'énergie, qui commencent à déboucher sur des systèmes commerciaux, en particulier dans les batteries à flux redox (RFB pour l'acronyme anglo-saxon), nouvelle méthode de stockage de l'énergie.

Dans le cas des batteries à base de vanadium, des complexes octaédriques $V(H_2O)_6^{2+}$ et $V(H_2O)_6^{3+}$ sont utilisés. On étudie dans cette partie les propriétés spectroscopiques de ces deux complexes octaédriques notés ML_6 (figure 1).

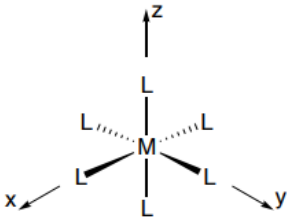


Figure 1 : Géométrie d'un complexe octaédrique

Le diagramme d'orbitales moléculaires et les représentations des orbitales de fragments des ligands (considérés comme σ-donneurs purs n'intervenant que par l'intermédiaire d'une orbitale de type *s*) sont donnés figure 2. Les fragments sont placés à une énergie unique de -15 eV, tandis que les orbitales atomiques du vanadium impliqués sont à -13 et à -7 eV, respectivement. On ne tient pas compte des orbitales atomiques de type *p* du vanadium par souci de simplification.

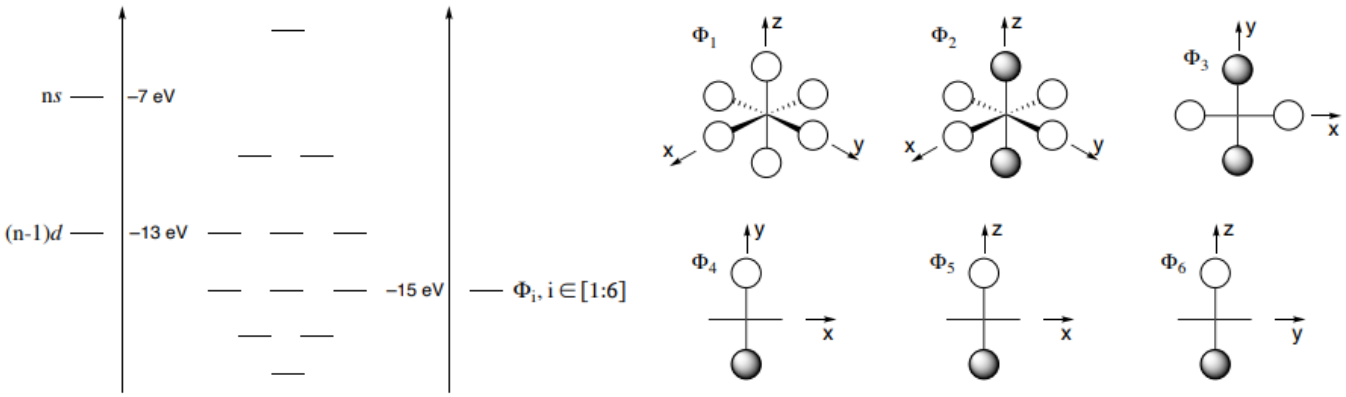
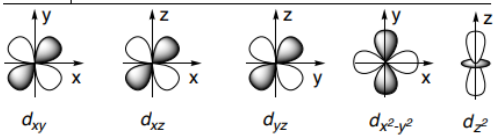


Figure 2 : Diagramme d'orbitales moléculaires ML_6 (gauche) et orbitales des fragments des 6 ligands Φ_i

29- Donner la configuration électronique de l'ion V^{2+}.

30- Identifier les interactions entre orbitales atomiques métalliques et orbitales des fragments des ligands. Rassembler les résultats en remplissant un tableau, comme celui ci-dessous, en indiquant « oui » s'il y a interaction et en laissant vide s'il n'y a pas d'interaction.

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	s
Φ_1						
Φ_2						
Φ_3						
Φ_4						
Φ_5						
Φ_6						



31- Recopier et compléter le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $V(H_2O)_6^{2+}$ en précisant les différentes interactions et en dessinant les OM associées. Justifier le caractère σ-donneur du ligand.

En réalité, réduire l'interaction métal-ligand à une interaction purement σ n'est pas correct. Les deux dernières orbitales moléculaires occupées de l'eau, d'énergies proches (respectivement -16 et -15 eV), présentent les géométries indiquées figure 3.

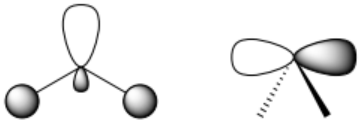


Figure 3 : Orbitales moléculaires les plus hautes occupées de l'eau, d'énergies -16 (gauche) et -15 eV (droite)

32- Dire en quoi la représentation de Lewis de l'eau est en désaccord avec ces orbitales moléculaires.

33- En ne considérant qu'une seule interaction V-H_2O selon l'axe Mz, identifier, schéma à l'appui, les recouvrements entre orbitales moléculaires de l'eau et les orbitales atomiques du vanadium. En déduire de quel type est le ligand H_2O.

34- En ne considérant que l'interaction entre les deux OM les plus hautes occupées d'une seule molécule d'eau et les OA *d* du métal concernées, tracer un diagramme simplifié d'interaction.

Le passage de l'état fondamental à un état excité est responsable de transitions électroniques dont la conséquence est l'absorption de radiations allant de l'ultra-violet au proche infra-rouge. **On admet que cela correspond à des transitions entre les OM du complexe issues des OA *d* du métal**. La figure 4 donne l'évolution des spectres d'absorption entre 300 et 1000 nm au cours de la décharge d'une batterie RFB à base de vanadium. Les flèches « V^{2+} » et « V^{3+} » permettent la lecture du sens d'évolution. Il s'agit en réalité des complexes $V(H_2O)_6^{3+}$ et $V(H_2O)_6^{2+}$ dont les diagrammes sont ceux étudiés précédemment.

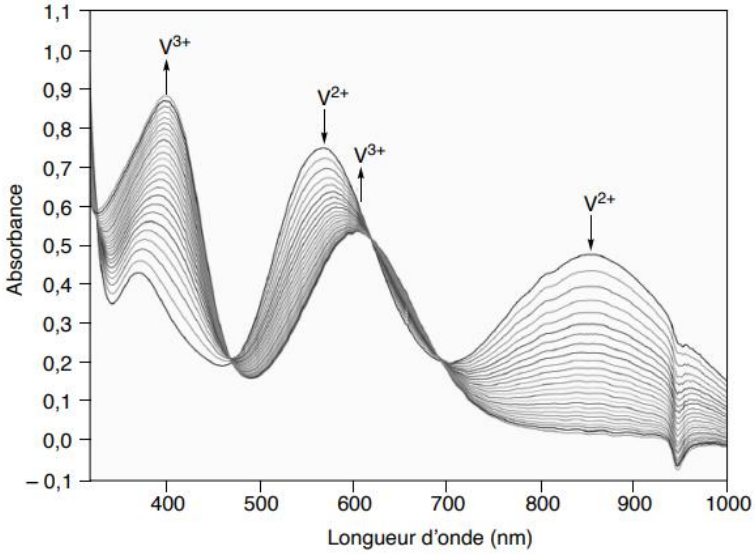


Figure 4 : Évolution des spectres d'absorption au cours de la décharge de la RFB, du côté V^{3+}/V^{2+}

35- Le diagramme figure 2 réduisant l'interaction métal-ligand à une interaction purement σ permet-il d'expliquer l'existence de deux bandes d'absorption pour le complexe $V(H_2O)_6^{2+}$? Le diagramme d'orbitales moléculaires permet-il d'interpréter la différence de spectres entre les deux ions du vanadium ?

Lorsqu'on prend en compte les interactions données à la question **34**. On obtient le diagramme ci-dessous (Figure 5) :

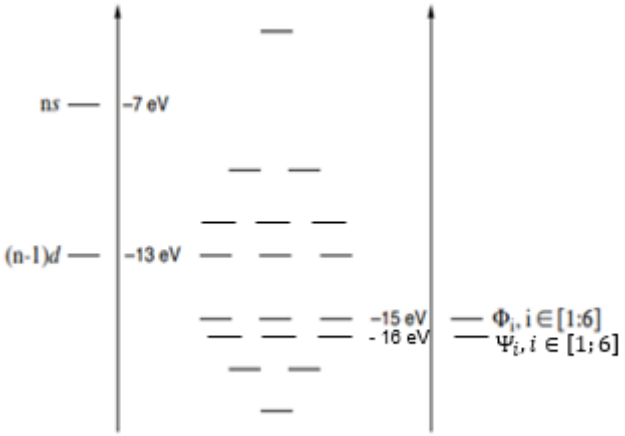
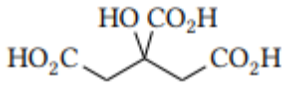


Figure 5

36- Ce nouveau diagramme permet-il d'expliquer l'existence de deux bandes d'absorption et la différence de spectres entre les deux ions du vanadium ?

B. <u>Solubilité et complexation : Le citron vert et traitement des calculs rénaux (Agro-Véto)</u>

La lime appelée communément « citron vert » est le fuit de *Citrus aurantiifolia* ou limettier et appartient à la famille des agrumes. La forte acidité du jus de la lime (le pH de la lime est compris entre 2,1 et 2,4) est liée à la présence d'acide citrique.



L'acide citrique et ses sels, les citrates, ont de nombreuses applications dans des domaines variés. Outre leur utilisation dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'exhausteur de goût, régulateur d'acidité ou encore agent levurant, ils jouent également un rôle important sur la biodisponibilité des ions calcium Ca^{2+} avec lesquels les ions citrate forment des complexes très stables.

Les citrates sont donc utilisés en médecine, entre autres, comme agent anticoagulant ou encore pour la prévention des calculs biliaires.

On s'intéresse dans cette partie à cette dernière utilisation des sels de l'acide citrique. L'oxalate de calcium $Ca(C_2O_4)$ est un sel très peu soluble dans l'eau qui peut se former dans l'urine et produire des cristaux appelés calculs rénaux (on parle de lithiase urinaire). La réaction associée à cette transformation chimique est modélisée par l'équation :

$$Ca(C_2O_4)(s) = Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$$

À la température T du corps, T = 37 °C, le produit de solubilité K_s de l'oxalate de calcium vaut $2{,}0.10^{-9}$ (pKs=8.7).

Lorsque les cristaux atteignent une taille suffisamment importante (de l'ordre de quelques millimètres), ils entraînent l'obstruction d'un uretère et la distension des cavités rénales par l'urine ce qui peut provoquer de violente douleurs. Un traitement médical des calculs rénaux consiste alors à administrer du citrate (Cit^{3-}) sous la forme de son sel de sodium (Na_3Cit). L'ion citrate forme un complexe soluble avec l'ion calcium, transformation chimique modélisée par l'équation :

$$Ca^{2+}(aq) + Cit^{3-}(aq) = [Ca(Cit)]^{-}(aq)$$

dont la constante d'équilibre β vaut $5{,}0.10^4$ (logβ = 4.7) à 37 °C.
Enfin, le sang et l'urine sont assimilés à des solutions tampons de pH = 7,4.
On donne les pKa associés à l'acide oxalique et à l'acide citrique à 37 °C

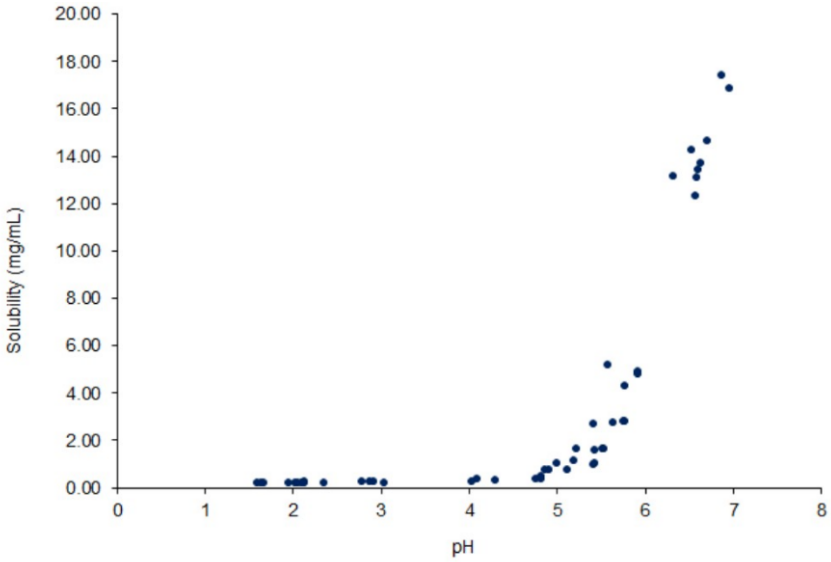
Acide	Acide oxalique $H_2C_2O_4$	Acide citrique H_3Cit
pKa	1,2 et 4,3	3,1 ; 4,8 et 6,4

Numéros atomiques : Z(Ca) = 20.

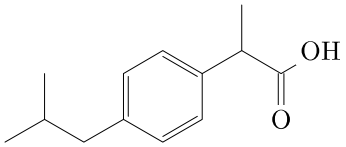
37- Déterminer la concentration en citrate de sodium qu'il est nécessaire d'atteindre dans l'urine à 37 °C pour obtenir une concentration en ions oxalate égale à $1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}. On se place à la limite de disparition de l'oxalate de calcium. *Cette question ouverte demande de l'initiative et sera notée en conséquence. Détailler les différentes étapes du raisonnement et expliciter les éventuelles hypothèse ou simplifications faites en les justifiant.*

C. Solubilité et pH : Solubilité de l'ibuprofène (Centrale)

L'assimilation d'un médicament nécessite sa solubilisation en milieu aqueux. L'ibuprofène est souvent administré sous forme de comprimés solides. On constate expérimentalement que l'assimilation dépend énormément du pH du milieu, à la fois sur le plan cinétique et thermodynamique. La courbe expérimentale donnée ci-dessous représente la solubilité de l'ibuprofène noté HIb (exprimée en $\mathrm{mg \cdot mL^{-1}}$) en fonction du pH du milieu aqueux à 37 °C.



Solubilité de l'ibuprofène ($\mathrm{mg \cdot mL^{-1}}$) en fonction du pH (International Journal of Pharmaceutics 253 (2003) 49-59)



Ibuprofène

Constante d'acidité de l'ibuprofène pKa = 4,4 ; M(ibuprofène) = 206,27 g.mol^{-1}

On cherche à interpréter cette courbe et on se propose de modéliser la solubilité de l'ibuprofène dans l'eau en tenant compte de deux équilibres : l'équilibre acido-basique de l'ibuprofène (caractérisé par la constante d'acidité K_a) et l'équilibre de dissolution de l'ibuprofène solide en milieu aqueux $\mathrm{ibuprofène(s)} = \mathrm{ibuprofène(aq)}$ dont la constante thermodynamique de solubilité est $K_s = 10^{-3{,}8}$ à 298 K.

38- Interpréter qualitativement la courbe donnant s en fonction du pH.

39- Établir l'équation de la courbe $s = f(\mathrm{pH})$ où s représente la solubilité molaire de l'ibuprofène dans l'eau.

40- Tracer qualitativement l'allure de la courbe ps = -logs en fonction du pH en justifiant. La modélisation est-elle pertinente ?

Partie III : Optimisation industrielle autour de l'urée (Mines-Ponts)

Réaction de formation de l'urée

L'urée est produite à partir d'ammoniac (NH_3) et de dioxyde de carbone (CO_2) à haute pression et à une température relativement élevée. Les deux réactifs proviennent de la synthèse industrielle de l'ammoniac. La production de l'urée implique la formation du carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4) qui se déshydrate en urée. Ces deux réactions ont lieu simultanément, elles sont toutes deux réversibles. Ainsi l'ammoniac et le dioxyde de carbone sortent du réacteur avec le carbamate d'ammonium et l'urée. Les composants de ce mélange sont séparés puis les réactifs sont recyclés pour un meilleur rendement.

La réaction de formation de l'urée s'écrit: $2NH_3(g) + CO_2(g) = OC(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$.

41- Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_rH°$ à 300 K et commenter le signe obtenu.

42- Calculer l'entropie standard de la réaction $\Delta_rS°$ à 300 K et commenter le signe obtenu.

Dans la suite de l'exercice, on supposera ces grandeurs constantes sur l'intervalle de température [280K ; 350K].

43- Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_rG°$ à 298 K puis calculer la constante d'équilibre correspondante. Commenter le signe de $\Delta_rG°$.

44- Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

45- Quel est l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres. Justifier.

46- Quel est l'effet d'une augmentation de pression sur l'équilibre étudié en supposant constants les autres paramètres. Justifier.

On part d'un mélange contenant initialement 5 moles d'ammoniac et 2 moles de dioxyde de carbone à 323 K. A cette température K = 0.3. La réaction est faite dans une enceinte fermée, la pression initiale vaut P_0 = 3.40 bar.

47- Donner le nombre de degré de liberté du système.

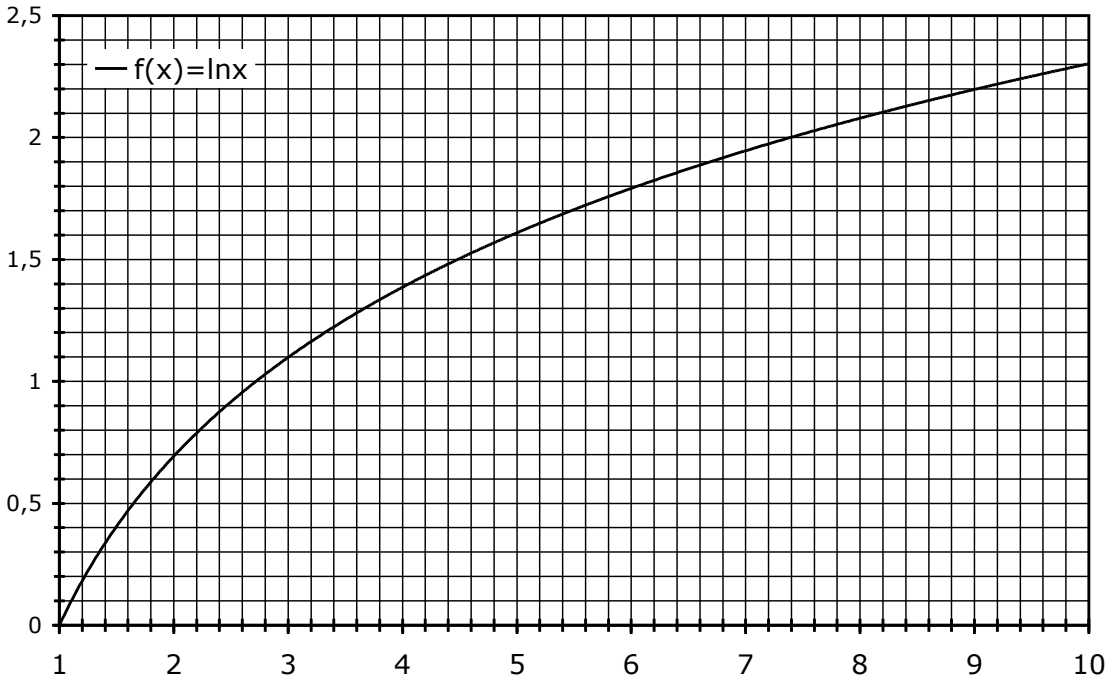
48- On cherche à déterminer le rendement à l'équilibre. Déterminer un polynôme à annuler dont la solution serait le rendement ρ. Afin de déterminer la valeur ρ, on utilise un programme python. Donner les lignes 17, 21, 25 et 28 du code Python.

```
7   #1- pas besoin de bibliothèques
8
9   #2- données
10  K=0.3
11  Pini=3.4#bar
12  P0=1 #bar
13
14  #3- def des fonctions
15  def dichotomie(f,a,b,eps):
16      while b-a > eps :
17          xxxxxxxxxxxxxxxxxx
18          if f(a)*f(m) < 0:
19              b=m
20          else:
21              xxxxxxxxxxxxxx
22      return m
23
24  def f(x):
25      return xxxxxxxxxxxxxx
26
27
28  rhoeq = dichotomie(f, xxxxxx , xxxxxx ,0.0001)
29
30  print("rho,eq = {:.2e}".format(rhoeq))
```

Données Pour faciliter les calcul on prendra la constante des gaz parfaits R = 8 J.mol^{-1}.K^{-1}.

	$NH_{3(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$OC(NH_2)_{2(s)}$	
$\Delta_fH°_{298K}$ (kJ.mol^{-1})	- 50	- 400	- 300	- 333	
$S°_{298K}$ (J.mol^{-1}.K^{-1})	200	200	70	100	

Grandeurs numériques : $\frac{133}{430}$=0.309



Production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur

Les questions de cette partie demandent de l'initiative de la part du candidat. Le barème tient compte du temps nécessaire pour élaborer un raisonnement et analyser les données.

Outre l'électrolyse, on peut envisager de produire du dihydrogène à partir d'urée par reformage en phase vapeur avec de l'eau. Quelques années après avoir brillamment réussi vos concours, vous êtes devenu(e) ingénieur(e) et on vous demande de monter ce procédé. On vous fournit les documents suivants, provenant de l'article : V. Dupont et al, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 10260-10269. Nous reprenons la numérotation des figures originales, certaines figures ne sont pas reprises ici. Les auteurs étudient différents paramètres sur la réaction de reformage, dont la température, la pression, la formation de carbone solide sur le catalyseur, l'introduction de CaO(s), le rapport "steam to carbon S:C" qui correspond au rapport molaire eau/urée. Les auteurs calculent les grandeurs thermodynamiques d'intérêt et entre autres le "ΔH ratio" qui rapporte le coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par ce procédé au coût enthalpique de la production d'une mole de dihydrogène par la réaction de dissociation de l'eau en dihydrogène et dioxygène, le procédé étant économiquement viable si ce rapport est inférieur à 1. Le séparateur décimal est noté par un point dans les documents suivants. On rappelle que "yield" se traduit par "rendement", dans l'article il correspond au rapport du nombre de moles de certains produits sur le nombre de moles d'urée, il peut donc être supérieur à 1 selon les nombres stœchiométriques impliqués.

Table 1 – Main reactions identified in the urea–water equilibrium system from composition of the equilibrium mixture and their (forward) reaction enthalpy at 298 K for the provided molar stoichiometry.

	Reaction	Stoichiometry (mol)	$\Delta H_{R,298K}$ (kJ)→
R1	Gaseous urea decomposition to CO→	$CO(NH_2)_{2,g} \rightarrow CO + 2H_2 + N_2$	125.0
R2	Methanation of CO→/←Steam methane reforming (SMR)	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O_g$	−206.2
R3	Water gas shift→/←Reverse WGS	$CO + H_2O_g \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	−41.2
R4	Ammonia synthesis→/←ammonia cracking	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	−91.9
R5	Gaseous urea decomposition to isocyanic acid→	$CO(NH_2)_{2,g} \rightarrow HCNO + NH_3$	87.9
R6	Boudouard reaction (disproportionation of CO)→	$2CO \rightarrow C_{(S)} + CO_2$	
		Graphitic $C_{(S)}$	−185.2
		Filamentous $C_{(S)}$	−166.7
		Amorphous $C_{(S)}$	−138.7
R7	Methanation of CO_2→/complete SMR	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O_g$	−165.0
R8	Carbonation of $CaO_{(S)}$→/←Decarbonation	$CaO_{(S)} + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_{3(S)}$	−177.3
R9	Hydration of $CaO_{(S)}$→/←Dehydration	$CaO_{(S)} + H_2O(g) \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(S)}$	108.2
R10	Carbonation of $Ca(OH)_2$→/←Decarbonation	$Ca(OH)_{2(S)} + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_{3(S)} + H_2O_g$	−69.1

Additional enthalpy data on phase change:
Sublimation of urea: ΔH_{354K} of $CO(NH_2)_{2,(S)} \rightarrow CO(NH_2)_{2,g}$ = 97.6 kJ/mol.
Vaporisation of water: ΔH_{298K} of $H_2O_{liq} \rightarrow H_2O_g$ = 44.0 kJ/mol.

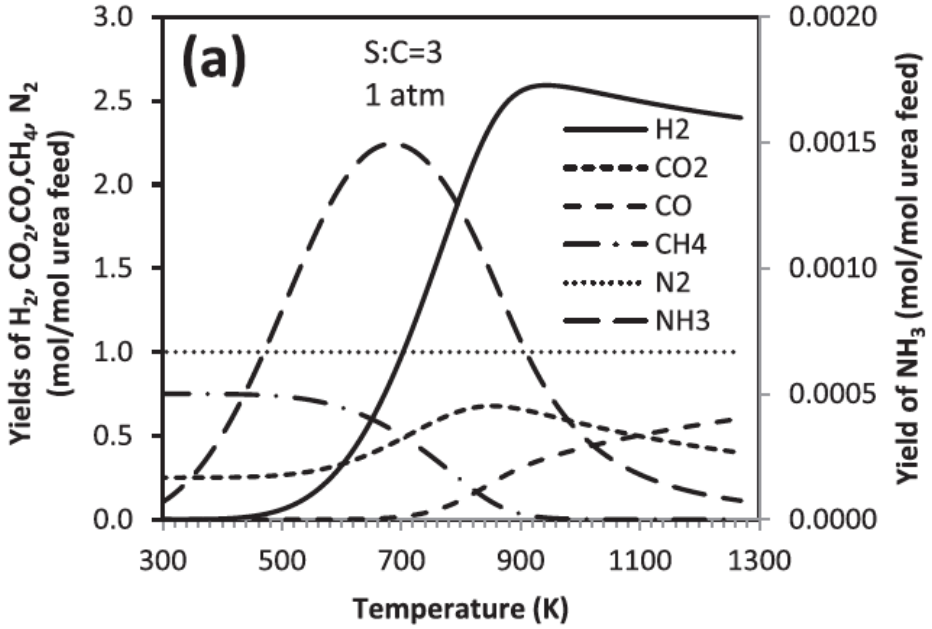


Fig. 1: rendement en différents produits en fonction de la température, en l'absence de CaO et sans considérer la formation de C(s).

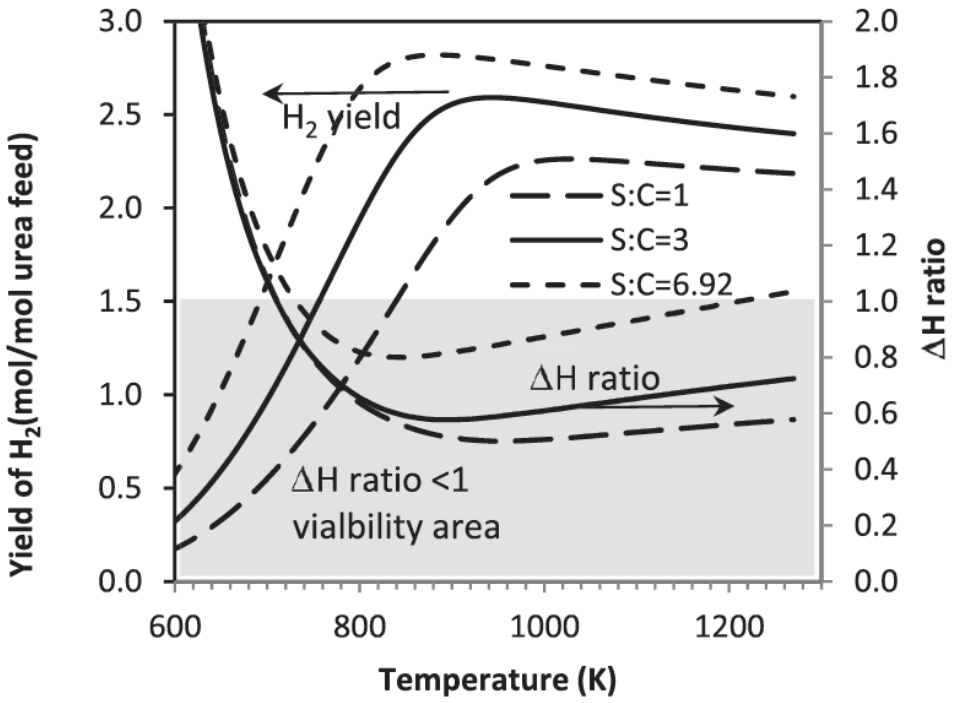


Fig. 2 – Effect of S:C ratio on H_2 yield and ΔH ratio with reaction temperature.

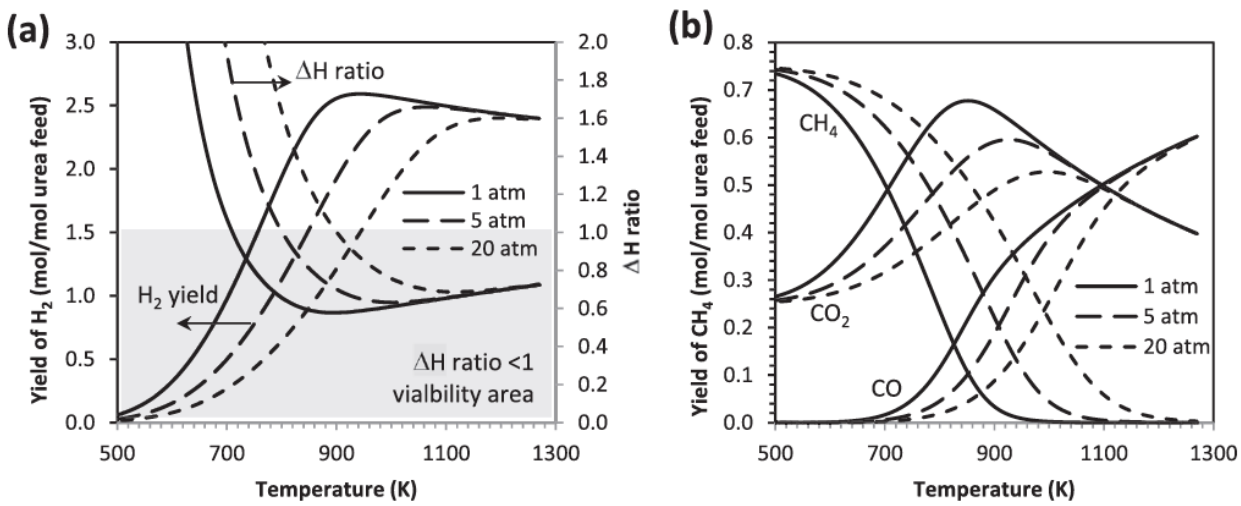


Fig. 6 – Effect of pressure on (a) H_2 yield and ΔH ratio (b) Carbon products yield for S:C = 3. Calculations performed without $CaO_{(S)}$ in the reactants, and without $C_{(S)}$ in the products.

Table 2 – Best equilibrium outputs (minimum ΔH_{total} and ΔH ratio, maximum H_2 yield and maximum H_2 purity in the dry gas) at their respective temperatures, for S:C of 1, 3 and 6.92 at 1 atm and without $C_{(S)}$ in the products. 'no calcin./with calcin.' mean calculations not including/including $CaCO_3$ regeneration to CaO at 1170 K respectively.

S:C ratio	Conditions	Min ΔH_{total} (kJ/mol H_2)	@T (K)	Min ΔH ratio	@T (K)	Max H_2 yield (mol H_2/mol urea feed)	@T (K)	Max H_2 purity (%)	@T (K)
1	Without CaO	158.0	940	0.50	950	2.26	1030	53.1	1030
1	With CaO, no calcin.	111.8[a]	940	0.35[a]	940	2.45	970	63.6	860
1	With CaO, with calcin.	147.6	690	0.49	710	2.45	970	63.6	860
3	Without CaO	180.4	880	0.58	890	2.59	940	56.4	940
3	With CaO, no calcin.	94.0	660	0.31	660	2.86	890	71.6	810
3	With CaO, with calcin.	173.0	720	0.56	850	2.86	890	71.6	810
6.92	Without CaO	248.1	840	0.80	850	2.82	880	58.5	880
6.92	With CaO, no calcin.	168.1	650	0.56	670	2.97	840	73.5	760
6.92	With CaO, with calcin.	244.4	700	0.80	770	2.97	840	73.5	760

a This condition had ΔH_{total} monotonically increasing with temperature (no minimum), the value entered in the table corresponds to the ΔH_{total} with CaO not including regeneration, at the temperature of the minimum ΔH_{total} without CaO.

49- Quelle réaction globale souhaite-t-on faire dans ce procédé ? On précise que les sous-produits sont le diazote et le dioxyde de carbone.

50- Quelles sont les réactions que l'on souhaite éviter ? Justifier.

51- Expliquer l'effet du rapport S:C sur le rendement en dihydrogène et "ΔH ratio" à une température donnée.

52- Expliquer l'allure des courbes de la figure 6(a). Faire une étude à température puis à pression fixées.

53- Analyser de même les courbes de la figure 6(b).

54- Quel est l'effet d'ajout de CaO(s) dans le procédé ? Expliquer.

55- Finalement, quelles conditions choisiriez-vous pour le procédé ? Justifier vos choix en fonction de critères prioritaires, de compromis éventuels et d'hypothèses sur certains coûts.