

# Chimie

## Présentation du sujet

Le sujet de cette année, constitué de quatre parties indépendantes, traite du méthacrylate de méthyle (noté MMA, constituant utilisé dans de nombreux domaines industriels : construction, rénovation immobilière, électronique...). La première partie de l'épreuve étudie le procédé industriel de production en continu du MMA. La deuxième s'intéresse à une seconde voie de synthèse du MMA mettant en jeu un catalyseur organométallique. La troisième partie examine quelques caractéristiques du polymère PMMA associé et enfin la dernière partie met en jeu la synthèse d'une hormone juvénile.

Les notions mises en jeu font appel à de nombreux domaines abordés dans le programme de première et de seconde années des classes préparatoires (cinétique, acido-basicité, complexation, solubilisation, diagrammes binaires, polymères, groupes caractéristiques alcène, carbonyle, dérivé halogéné).

Le sujet fait appel à la fois à des applications directes du cours, à des études nécessitant davantage de prise d'initiative des candidats et à des questions relevant du domaine expérimental. Il permet de valoriser la réflexion des candidats plutôt que leur technicité calculatoire.

Beaucoup de questions ne sont pas guidées et mettent le candidat face à des tâches complexes qui nécessitent :

- lecture et appropriation de documents aux formats divers : tableaux, courbes, représentations orbitales, textes, données chiffrées ;
- mise en place d'une stratégie pour utiliser ces informations et répondre à la question ;
- proposition de stratégies de synthèse organique ;
- validation de modèles par confrontation avec des données expérimentales.

Le sujet illustre l'ancrage possible de l'enseignement de la chimie en filière PC à un contexte industriel. Ainsi, l'étude d'une installation de production du MMA est l'occasion de mettre en jeu les notions de débits, de bilan de matière, d'optimisation de synthèse, de rendement ou encore de science des matériaux.

Il illustre aussi l'importance de la démarche de modélisation en chimie :

- utilisation des orbitales moléculaires pour analyser la réactivité des molécules ;
- justification de propriétés macroscopiques à partir d'interactions microscopiques (changement d'état physique, propriétés mécaniques des matériaux) ;
- modélisation simplifiée de systèmes complexes.

La dimension expérimentale est particulièrement mise en avant :

- mise en relation des opérations industrielles avec leur pendant au laboratoire (distillation) ;
- analyse de mélanges ;

- utilisation de techniques de suivi pertinentes ;
- analyse d'un protocole expérimental.

Les compétences évaluées dans cette épreuve sont :

- décrire la mise en œuvre de quelques techniques de laboratoire et analyser l'influence de quelques paramètres physico-chimiques des processus mis en jeu lors de procédés industriels. Ainsi sont décrits et analysés l'influence des paramètres physiques température et pression sur le rendement de synthèse industrielle du MMA, la purification du produit recherché, le traitement et l'analyse en laboratoire du taux d'humidité du sous-produit, les conditions d'activation ou de protection de groupes caractéristiques ;
- étudier l'influence de la structure chimique des réactifs et des conditions expérimentales utilisées dans une stratégie de synthèse. Par exemple sont étudiées l'influence de la nature du réactif entrant dans un cycle catalytique (alcène ou alcool) sur la nature des produits obtenus (aldéhyde ou ester) ;
- proposer des modèles et les confronter aux données expérimentales (comparaison dans l'hydroformylation du « mécanisme par hydrure » et du « mécanisme par alkoxy-carbonyl »). Une modélisation structurale est par ailleurs appliquée à l'étude de la réactivité dans le cadre d'un contrôle orbitalaire ;
- maîtriser le vocabulaire scientifique dans la description des phénomènes étudiés (nature d'une transformation chimique ou principe de la résolution racémique).

## Analyse globale des résultats

Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chaque question.

La description et l'analyse des techniques ou résultats expérimentaux ne sont pas toujours menées avec une rigueur suffisante. Nombre de candidats confondent le principe d'une extraction liquide-liquide et d'une distillation fractionnée. Certains exploitent trop peu les informations de nature expérimentale : les compositions du distillat et du résidu à la sortie d'une colonne de rectification ne sont pas toujours prises en compte dans la détermination de l'allure d'un diagramme binaire, les données de RMN  $^1\text{H}$  ne sont pas complètement exploitées dans l'analyse structurale du produit résultant de l'addition nucléophile des ions cyanure par exemple.

Les valeurs numériques obtenues ne sont pas suffisamment commentées et les calculs sont rarement menés à leur terme : l'analyse pondérale en MMA de la phase aqueuse est « lue » sur le diagramme alors qu'un calcul utilisant le théorème des moments devrait être mené et exploité ; les débits massiques sont très rarement calculés, l'analyse du titrage pour déterminer le taux d'humidité rarement effectuée.

L'utilisation des modèles est souvent pertinente. Nombre de candidats sont capables de conduire une réflexion complète à partir de l'utilisation d'un modèle (l'exploitation des orbitales frontières dans la synthèse du composé **2**) et d'écrire les mécanismes avec la rigueur exigée (l'estérification conduisant au composé **3** par exemple). De même, les connaissances fondamentales du cours sont globalement acquises.

La résolution de problème est rarement abordée (50% des copies), et souvent conduite de manière incomplète (95% des copies dans lesquelles elle est traitée).

## Commentaires sur les réponses apportées et conseils aux futurs candidats

### I. Procédé de production en continu du méthacrylate de méthyle

#### I.A – Unité de synthèse du méthacrylate de méthyle

Les erreurs ou imprécisions dans l'analyse du procédé sont fréquentes. La nature des espèces chimiques sortant du réacteur  $R_3$  ne sont pas toutes justifiées (l'hydrogénosulfate d'ammonium notamment), la détermination de l'enthalpie standard de réaction de la réaction se produisant dans le réacteur  $R_1$  est rarement conduite avec succès.

#### I.B – Unité de purification du méthacrylate de méthyle

Le principe d'une extraction liquide-liquide est très rarement illustré sur un exemple concret.

La nature des phases présentes dans le diagramme binaire avec miscibilité partielle est rarement décrite avec la rigueur nécessaire : nombre de candidats assimilent à tort corps pur et mélange homogène liquide (domaines 2 et 6 du diagramme).

En revanche, l'analyse des miscibilités s'appuie très correctement sur la nature des interactions physiques des composés.

#### I.C – Unité de traitement des acides résiduels

Les équations de réaction modélisant les transformations acido-basiques sont rarement écrites correctement et la méthode alternative de titrage assez peu souvent proposée.

La conservation de matière conduisant à la relation littérale entre débits massiques est très peu énoncée et le bilan énergétique permettant d'établir la puissance thermique très peu établi, même partiellement.

### II. Voie de synthèse du méthacrylate de méthyle par catalyse homogène

#### II.A – De l'hydroformylation de l'éthène à sa méthoxycarbonylation

Les cycles catalytiques sont le plus souvent bien complétés. Les difficultés concernent la confrontation entre la nature du mécanisme et les résultats expérimentaux (le taux de réponse correcte à cette question ne dépasse pas 33%).

#### II.B – Synthèse du méthacrylate de méthyle

La justification de l'influence de la pression sur la réaction n'est correctement effectuée que par un candidat sur deux.

La question B.2 n'est traitée correctement dans son intégralité que dans 5% des copies, certains candidats étant trop imprécis sur les conditions expérimentales (par exemple en ne proposant pas de base adaptée à la situation), d'autres manquant de rigueur sur l'écriture du mécanisme, lors de l'élimination notamment.

### III. Propriétés du méthacrylate de méthyle

#### III.A – Structure et propriétés du PMMA

La structure de l'unité de répétition n'est pas toujours indiquée avec la rigueur souhaitée. La justification du caractère amorphe du polymère n'est pas toujours apportée, de même que la variation de l'IP.

### III.B – Modulation de la température de transition vitreuse du PMMA

Les réponses apportées dans cette partie restent trop qualitatives, tant en ce qui concerne la relation entre le pourcentage massique en azote et la fraction molaire en unités MMA que l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du nombre de liaisons hydrogène engagées. Au final, seulement 3% des candidats obtiennent l'intégralité des points sur cette partie.

### IV. Synthèse d'une hormone juvénile

Les descripteurs stéréo-chimiques associés aux doubles liaisons C=C sont rarement explicités.

Lorsque la structure du dimère est proposée, elle est rarement mise en relation avec l'analyse orbitale, qui est pourtant fondamentale lors d'une réaction de Diels-Alder.

Le protocole expérimental n'est que trop rarement analysé avec la rigueur souhaitée (seuls 10% des candidats obtiennent les points à la question C.2 et moins de 2% sur l'intégralité de la partie C).

Les mécanismes réactionnels sont en général bien écrits.

### Conclusion

Le jury a pu apprécier le sérieux de la préparation d'un nombre important de candidats et il a attribué d'excellentes notes à un nombre non négligeable de copies de très grande qualité.

Il convient d'encourager chez chaque candidat la pratique de l'analyse critique des résultats qu'il établit et le développement de compétences permettant de transposer, à un problème nouveau, des connaissances et capacités acquises pendant les deux années de préparation.