**Données**

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $0^\circ\text{C}$  correspond à  $273 \text{ K}$

Numéro atomique : H : 1 ; N : 7 ; O : 8.

Masses molaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0.

**Destruction du protoxyde d'azote**

L'une des synthèses industrielles de l'acide adipique (acide hexanedioïque) s'accompagne de la formation d'oxyde nitreux (protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$ ), encore appelé « gaz hilarant » ; c'est le quatrième plus important gaz à effet de serre, classifié comme polluant par le protocole de Kyoto.

1. Donner l'équation de la réaction de formation industrielle du nylon 6,6 à partir de l'acide adipique et d'hexane-1,6-diamine. Qualifier le type de mécanisme de polymérisation associé. Quelle transformation observera-t-on si les réactifs sont simplement mélangés à  $25^\circ\text{C}$  ? D'où provient la forte énergie de cohésion du nylon 6,6 obtenu ?
2. L'une des synthèses de l'acide adipique utilise comme produit de départ le cyclohexanol, transformé tout d'abord en cyclohexanone puis en acide adipique. Cette dernière transformation peut se faire au moyen de l'ion nitrosonium  $\text{NO}^+$  obtenu par action de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (acide fort dans l'eau) sur l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  (acide faible dans l'eau, de  $\text{p}K_A = 3,2$  à  $25^\circ\text{C}$ ).
  - a. Proposer des conditions opératoires pour passer du cyclohexanol à la cyclohexanone.
  - b. Proposer un mécanisme pour l'obtention de l'ion nitrosonium dans les conditions proposées.
  - c. Écrire l'équation de réaction conduisant à l'obtention d'acide adipique et d'oxyde nitreux  $\text{N}_2\text{O}$  (seul produit renfermant de l'azote) à partir de cyclohexanone et d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ .
  - d. Quelle masse de protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  est engendrée par la production d'une tonne de nylon 6,6 ?

Le protoxyde d'azote produit pourrait être purifié et valorisé, mais cette purification est peu rentable dans le cas de la synthèse de l'acide adipique. On préfère souvent détruire ce gaz à effet de serre en le transformant en dioxygène et diazote. On s'intéresse dans la suite aux conditions thermodynamiques et cinétiques de cette décomposition dans un réacteur de volume constant  $V$ , thermostaté à  $600^\circ\text{C}$ .

On trouve les valeurs suivantes dans les tables de données thermodynamiques à  $298 \text{ K}$  :

	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	82,1
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	104,2

**3. Étude thermodynamique**

On travaillera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

- Écrire l'équation de réaction (notée (B)) de décomposition de  $N_2O_{(g)}$  en diazote et dioxygène en utilisant comme nombres stœchiométriques les plus petits entiers possibles.
- En partant de  $N_2O$  seul, quelle est la variance effective (aussi appelée variance réduite, ou pratique) du système ? Conclure.
- Commenter l'effet thermodynamique de la pression et de la température sur cette transformation.
- On part de  $N_2O$  seul sous une pression initiale  $p_1$ , dans un volume  $V$  fixé thermostaté à  $600^\circ C$ . La réaction peut-elle être considérée comme quasi-totale à  $600^\circ C$  ? Quelle est la condition sur la pression initiale pour que la fraction molaire de protoxyde d'azote  $N_2O$  à l'équilibre soit inférieure à un millionième ? Cette condition est-elle aisément réalisable à  $600^\circ C$  ?

#### 4. Étude cinétique

On introduit dans un réacteur de volume constant  $V$ , préalablement vidé, une quantité  $n_1$  de  $N_2O$  à la pression initiale  $p_1$ . Le réacteur est thermostaté à la température  $T$ .

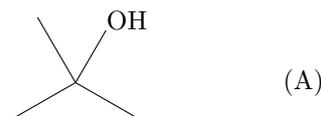
On suit l'évolution de la réaction (B) en mesurant la pression totale  $p$  en fonction du temps. Pour  $T = 600^\circ C$  on obtient les résultats suivants, consignés dans le tableau du fichier **N20.g2d** :

$t$ (min)	0	20	40	60	80	100
$p/p_1$	1,00	1,10	1,18	1,24	1,29	1,33

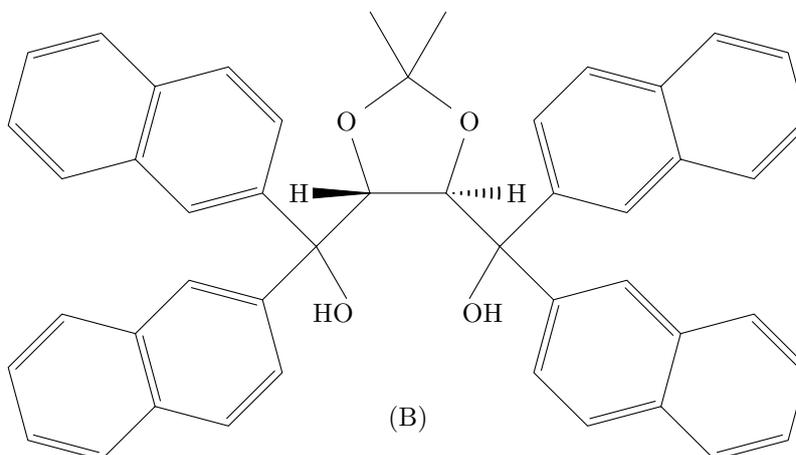
- Montrer à l'aide d'une régression linéaire que la réaction (B) est d'ordre 1 par rapport à  $N_2O$  et donner la valeur de la constante de vitesse  $k$  pour la réaction (B) dans les conditions proposées.
- Définir le temps de demi réaction dans le cadre de la cinétique étudiée ici et donner sa valeur. Peut-on l'évaluer à partir des valeurs du tableau ?
- On souhaite que la production d'une tonne de nylon 6,6 libère moins d'un kilogramme de protoxyde d'azote  $N_2O$ . Quelle durée de réaction (B) faut-il respecter pour répondre à ce cahier des charges, si la réaction a lieu dans les conditions de la cinétique étudiée ici ?

## Brève

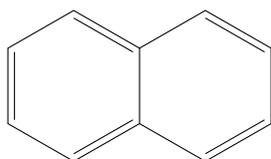
- Nommez le composé (A) ci-dessous ; donnez les conditions et le mécanisme d'une possible obtention de (A) à partir d'acétate d'éthyle (éthanoate d'éthyle) et de tout réactif minéral et organique.



- Le composé (B) ci-dessous appartient à la famille des tétraaryldioxolanediméthanol, auxiliaires de synthèses utilisés en particulier dans la réduction des cétones.

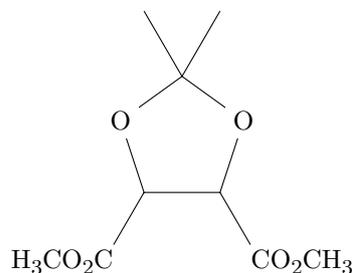


À partir d'acide tartrique (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque dont on dispose de chacun des stéréoisomères de configurations, pur), de naphthalène ci-dessous, et de tous réactifs usuels de laboratoire, proposez une synthèse de (B).



Naphtalène

La synthèse pourra passer par le diester suivant ; préciser alors sa stéréochimie.



3. Les auteurs de cette synthèse utilisent l'espèce  $\text{BF}_3$  lors de l'une des manipulations. Selon vous, laquelle et pourquoi ?