

PC* 2022/ 2023

Bellevue

DS de chimie 5 – 17 Février
Elements de correction**Exercice préliminaire :**

Q1. En régime permanent , le bilan de matière sur A s'écrit

$$F_{Ae} - rV = F_{As}$$

Par ailleurs le taux de conversion de A est défini par la relation : $F_{As} = F_{Ae}(1 - X_A)$ Et ordre 1 se traduit par $r = k[A]_s$

D'où

$$F_{Ae} - rV = F_{As} = F_{Ae}(1 - X_A) \text{ soit } rV = F_{Ae}X_A \text{ ou } k[A]_s V = F_{Ae}X_A$$

Enfin en supposant le débit volumique constant : $k \frac{F_{As}}{Q} V = F_{Ae}X_A$

$$\text{En conclusion } k\tau(1 - X_A) = X_A : X_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{1}{1+\frac{1}{k\tau}}$$

On introduit l'expression de k en fonction de T (loi d'Arrhénius) :
$$X_A = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_0\tau \exp(-\frac{Ea}{RT})}}$$

Q2. Le bilan thermique s'exprime selon :

$$\begin{aligned} q &= C_m \mu Q_e(T - T_e) + rV \Delta_r H^\circ \\ q &= C_m \mu Q_e(T - T_e) + F_{Ae} X_A \Delta_r H^\circ \\ q &= C_m \mu Q_e(T - T_e) + C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ \end{aligned}$$

En mode adiabatique , $q = 0$:

$$\begin{aligned} C_m \mu Q_e(T - T_e) + C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ &= 0 \\ X_A &= -\frac{C_m \mu(T - T_e)}{C_{Ae} \Delta_r H^\circ} \end{aligned}$$

Le point de fonctionnement adiabatique est caractérisé par un taux de conversion et une température qui vérifient simultanément les deux relations précédentes .

Ainsi la température de fonctionnement vérifie :

$$\frac{1}{1 + \frac{1}{k_0\tau \exp(-\frac{Ea}{RT})}} = -\frac{C_m \mu(T - T_e)}{C_{Ae} \Delta_r H^\circ}$$

Pour utiliser la méthode de la dichotomie , il faut réécrire l'équation sous la forme $f(T) = 0$

On pose alors :

$$f(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_0\tau \exp(-\frac{Ea}{RT})}} + \frac{C_m \mu(T - T_e)}{C_{Ae} \Delta_r H^\circ}$$

Soit

$$f(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{K(T)}} - \frac{(T - T_e)}{J}$$

La température de fonctionnement étant connue , il suffit de la reporter dans l'une ou l'autre des relations donnant l'expression de X_A pour déterminer X_{fonct} .

```
# DSS-script _correction.py
01| #Point de fonctionnement adabatique d'une réaction endothermique DSS - 17 fevrier 2023"
02|
03| import numpy as np
04| import matplotlib.pyplot as plt
05|
06|
07| # Données cinétiques : réaction d'ordre 1 #
08| #constante de vitesse : k = k0exp(-Ea/RT)#
09| k0=10**14 #unité : s-1#
10| Ea=100000 #unité : J/mol#
11|
12| #Donnée thermodynamique#
13| DrH0=167000 #unité : J/mol#
14| R = 8.314 #unité : J/K/mol#
15| Cp = 4.18e3 #capacité thermique massique moyenne du système chimique , J/K/L #
16| mu = 1 # masse volumique , kg/L #
17|
18| #Données relatives au réacteur#
19| tau=50 #temps de passage en s #
20| Te= 80+273 #température d'entrée en K #
21| C0= 1 # concentration de A dans l'alimentation mol/L#
22| Qe = 1 # L/min
23|
24| #Intervalle de températures à considérer"
25| Temp= np.linspace (293, 373,500)
26|
27| #résolution de l'équation f(x) =0 par dichotomie ; A COMPLETER
28| def dichotomie (a,b,f,p):
29|     while (b-a)>p:
30|         c= (a+b)/2
31|         if f(a)*f(c) <0:
32|             b=c
33|         else :
34|             a=c
35|     return c
36|
37| #Fonction f permettant de déterminer la température de fonctionnement adiabatique"
38| J = -C0*DrH0/Cp/mu # coefficient de température adiabatique"
39|
40| def K(T):
41|     return tau*k0*np.exp(-Ea/R/T)
42|
43| def f(T):
44|     return K(T)/(1+K(T)) - (T-Te)/J
45|
46| Tfonct = dichotomie (293,373,f,1)
47| Xfonct= K(Tfonct)/(1+K(Tfonct))
48| print("la température de fonctionnement adiabatique est "+str(Tfonct))
49| print("le taux de fonctionnement adiabatique est "+str(Xfonct))
50|
```

Résultat : la température de fonctionnement adiabatique est 332.375 K
le taux de fonctionnement adiabatique est 0.490

Q3. Dans le bilan thermique précédent , on impose la température à 80°C soit $T = T_e$ et la quantité de chaleur à retirer s'exprime selon q :

$$q = C_m \mu Q_e (T_e - T_e) + C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ$$

$$\boxed{q = C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ}$$

A.N. pour $X = 0,49$ $q = 1,4 \text{ kJ s}^{-1}$ ou $81,8 \text{ kJmin}^{-1}$ ou $1,4 \text{ kW}$

Q4. Bilan thermique pour un RPAF :

Rappel : établir le bilan thermique consiste à établir l'expression du flux thermique ou puissance thermique

① Hypothèses : on conserve les hypothèses classiques

Volume du réacteur invariable

A l'entrée le mélange est introduit à pression atmosphérique et à la sortie le mélange est extrait aussi à pression atmosphérique .

1 seule réaction se produit .

Le mélange à l'entrée est constitué des réactifs et éventuellement d'espèces inertes (solvant , catalyseur) que l'on retrouve inchangées à la sortie .

② Transformation envisagée

Etat initial
ENTREE

Etat final
SORTIE

Système étudié : réacteur + contenu

D'après le premier principe , à P constante , $Q = \Delta H$

③ Introduction d'une nouvelle notion : le flux thermique ou quantité de chaleur échangée par unité de

$$\text{temps : } q = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{dH}{dt}$$

④ Expression de H :

H est une fonction extensive $H = H_{\text{réacteur}} + H_{\text{contenu}}$

Le contenu est assimilé à un mélange idéal : $H_{\text{contenu}} = \sum n_i h_i = \sum n_i C_{P i} (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i}$

Soit $H = C_{P \text{ reacteur}} (T - T_{ref}) + \sum n_i C_{P i} (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i}$

Enfin on peut distinguer les espèces réactives des espèces inertes : $H_{\text{contenu}} = \sum n_i h_i + \sum n_{i \text{ inerte}} h_{i \text{ inerte}}$

D'où $H = C_{P \text{ reacteur}} (T - T_{ref}) + \sum n_i C_{P i} (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i} + \sum n_{i \text{ inerte}} C_{P i \text{ inerte}} (T - T_{ref}) + \sum n_{i \text{ inerte}} h_{ref i \text{ inerte}}$

Quels sont les termes de cette expression qui évoluent avec le temps ?

► Il y a d'abord les quantités de matière des espèces impliquées dans la réaction

► Par ailleurs , les transformations chimique sont rarement athermiques : la température évolue aussi au cours du temps .

► Enfin en toute rigueur les capacités thermiques dépendant de la température , elles dépendent aussi du temps . cependant on reste dans le cadre de l'approximation « C indépendant de T ».

$$H = C_{P \text{ reacteur}} (T - T_{ref}) + \sum n_i C_{P i} (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i} + \sum n_{i \text{ inerte}} C_{P i \text{ inerte}} (T - T_{ref}) + \sum n_{i \text{ inerte}} h_{ref i \text{ inerte}}$$

⑤ Expression de q :

$$q = \frac{dH}{dt} = C_{P \text{ reacteur}} \frac{dT}{dt} + \sum n_i C_{P i} \frac{dT}{dt} + \sum C_{P i} (T - T_{ref}) \frac{dn_i}{dt} + \sum h_{ref i} \frac{dn_i}{dt} + \sum n_{i \text{ inerte}} C_{P i \text{ inerte}} \frac{dT}{dt}$$

$$r = \frac{1}{V \bar{v}_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V_R \bar{v}_i} \frac{dn_i}{dt}$$

$$q = C_{P \text{ reacteur}} \frac{dT}{dt} + \sum n_{i \text{ inerte}} C_{P i \text{ inerte}} \frac{dT}{dt} + \sum n_i C_{P i} \frac{dT}{dt} + r V_R \sum \bar{v}_i C_{P i} (T - T_{ref}) + \sum \bar{v}_i h_{ref i}$$

$$q = (C_{P \text{ reacteur}} + \sum n_{i \text{ inerte}} C_{P i \text{ inerte}} + \sum n_i C_{P i}) \frac{dT}{dt} + r V_R \Delta_r H$$

Approximation usuelle $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$

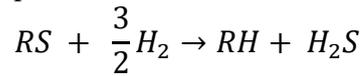
On pose : $\sum n_{i \text{ inerte}} C_{P i \text{ inerte}} + \sum n_i C_{P i} = m \bar{C}_P = \mu V_R \bar{C}_P$

$$q = (C_{P \text{ reacteur}} + \mu V_R \bar{C}_P) \frac{dT}{dt} + r V_R \Delta_r H^\circ$$

..... A comparer à l'expression de la température de flamme , thermochimie du 1^{er} trimestre

Problème 2 : Désulfuration des gazoles (extrait Agregation 2008)

Q5. La conservation des atomes conduit l'équation bilan



Partie A . etude des réacteurs en milieu pseudo-homogène

Q6. Pour un RPAF , on est ramené à la situation classique d'une étude cinétique :

le bilan de matière pour RS s'écrit $-rV = \frac{dn}{dt}$ ou $-r = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{d[RS]}{dt}$

L'hypothèse d'un ordre n se traduit par l'expression de la loi de vitesse sous la forme :

$$r = k [RS]^n$$

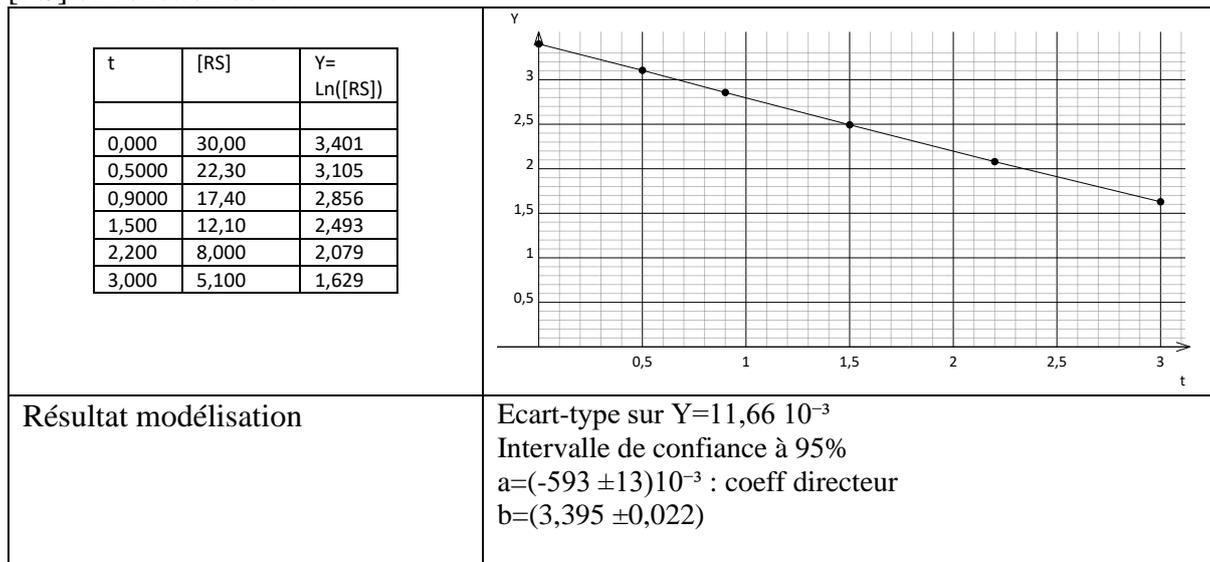
Ainsi , on obtient l'équation différentielle : $k [RS]^n = -\frac{d[RS]}{dt}$

On utilise ici la méthode intégrale .

Hypothèse supplémentaire : n = 1

La résolution de l'équation différentielle donne $\ln [RS] = \ln [RS]_e - kt$

Validation de ces hypothèses : à partir des valeurs expérimentales fournies , on trace les variations de $\ln [RS]$ en fonction de t :



On obtient bien une droite : les hypothèses sont validées et k s'identifie à l'opposé du coefficient directeur de la droite .

Ordre 1 et k = 0,59 h⁻¹

Q7a .Le temps de passage est défini par $\tau = \frac{V}{Q_e} = \frac{V}{Q}$

C'est la durée nécessaire pour remplir le réacteur avec un fluide introduit avec le débit volumique Q_e .

Q7b. En régime permanent , le bilan de matière pour RS s'écrit $F_{RS e} - rV = F_{RS s}$

Où F_{RS} désigne le flux molaire en RS

On a $F_{RS e} = [RS]_e Q_e$ et $F_{RS s} = [RS]_s Q_s$

D'où , en introduisant la condition $Q_e = Q_s$ $[RS]_e Q - rV = [RS]_s Q$

$$\text{Soit } rV = ([RS]_e - [RS]_s)Q$$

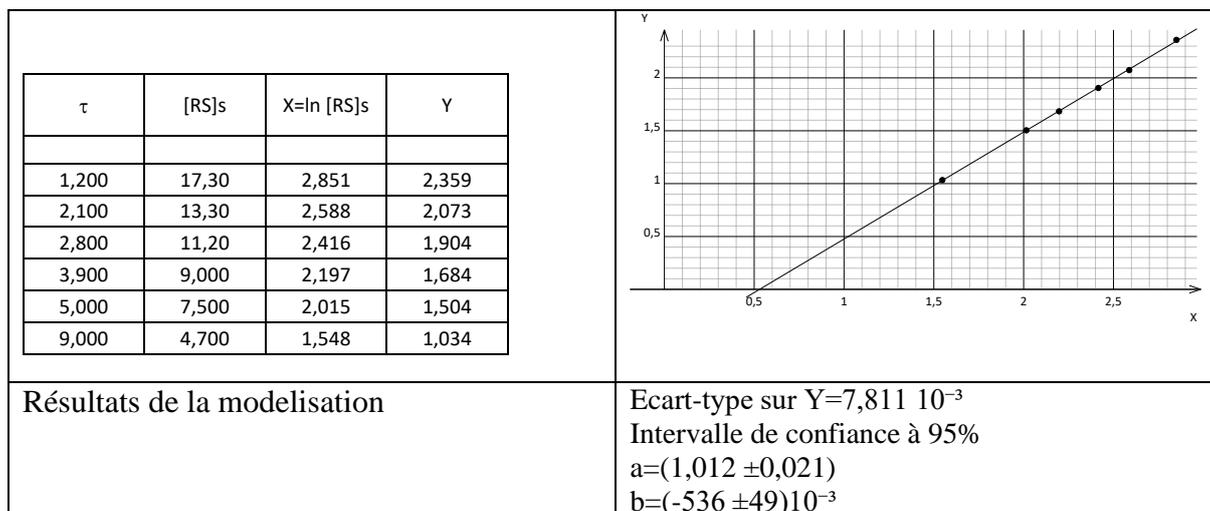
$$\text{Et finalement : } \boxed{r = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}}$$

L'expression précédente montre que la vitesse ne s'exprime pas en fonction d'une dérivée : les valeurs de r se déduisent simplement des valeurs de $[RS]_e$ et de $[RS]_s$ accessibles expérimentalement.

Q7c. L'hypothèse d'un ordre n par rapport à RS s'écrit $r = k[RS]_s^n$.

$$\text{On obtient alors } k [RS]_s^n = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} \quad \text{ou} \quad \boxed{\ln k + n \ln([RS]_s) = \ln \left(\frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} \right)}$$

Q7d. A partir des valeurs expérimentales, on trace les variations de $Y = \ln \left(\frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} \right)$ en fonction de $X = \ln([RS]_s)$.



n s'identifie au coefficient directeur de la droite : $\boxed{n = 1}$

$\ln k$ s'identifie à l'ordonnée à l'origine : $\ln k = -0,536$ $\boxed{k = 0,58 \text{ h}^{-1}}$

Q8. En conclusion l'étude cinétique en RPAC et en RPAF conduisent à la même loi de vitesse.

Q9. La vitesse initiale est par définition la vitesse pour $t \rightarrow 0$, t étant la durée pendant laquelle la réaction s'est produite.

Or dans le cadre de l'étude expérimentale des RPAC en régime permanent, on n'a pas accès au 'temps pendant lequel la réaction s'est produite', on ne peut mesurer que des temps de passage en sortie ; il faudrait faire tendre le temps de passage vers 0.

La diminution du temps de passage, le volume du réacteur étant fixé, revient à augmenter le débit volumique d'entrée.

Par ailleurs ce temps de passage peut dépendre de la période d'induction et la durée de cette période n'est pas forcément négligeable devant une faible durée de réaction. Un temps de passage très faible ne reflétera pas forcément la vitesse de la réaction.

(remarque : la notion de période d'induction a été vue dans l'énoncé de l'AEQS : cette approximation ne peut s'appliquer qu'APRES la période d'induction ...)

Q10 Réacteur Piston

Q10a. Le bilan de matière dans le mini réacteur à l'abscisse V' s'écrit

$$F_{RS}(V') - r_{V'} dV = F_{RS}(V'+dV) = F_{RS}(V') + \left(\frac{dF_{RS}}{dV}\right)_{V'} dV \quad \text{soit} \quad \boxed{-r_{V'} = \left(\frac{dF_{RS}}{dV}\right)_{V'}}$$

Q10b. On a $F_{RS} = [RS] Q$, on note $[RS] = C$

On en déduit :

$$\boxed{\frac{dF_{RS}}{dV} = Q \frac{dC}{dV} + C \frac{dQ}{dV}}$$

Terme lié à la réaction chimique terme lié à l'écoulement du fluide réactionnel

Q10c. Le temps de séjour représente le temps (durée) que le réactif « séjourne », c'est-à-dire la durée pendant laquelle il reste dans le réacteur.

En revenant la définition du débit volumique la durée pour laquelle le réactif reste dans le mini-réacteur de volume dV s'exprime selon $dt = \frac{dV}{Q}$.

Le temps de séjour total dans le réacteur est obtenu selon $t_s = \int \frac{dV}{Q}$

Les expressions précédentes sont indépendantes des constituants présents dans le milieu réactionnel.

Q10d. On n'a pas de relation immédiate entre temps de séjour et temps de passage.

Cas particulier : si le débit volumique reste constant : $t_s = \frac{1}{Q} \int dV = \frac{1}{Q} V = \tau$

Q10e. Pour les conditions décrites, le terme $dQ/dV = 0$, d'où $-r_{V'} = \left(\frac{dF_{RS}}{dV}\right)_{V'} = Q \left(\frac{dC}{dV}\right)_{V'}$

Or $dt = \frac{dV}{Q}$: $-r_{V'} = \left(\frac{dC}{dt}\right)_{V'}$, t désigne le temps de séjour à une abscisse V'

Pour le RPAF, on a $-r = \frac{d[RS]}{dt}$: on retrouve une expression analogue, à condition de remplacer le temps t par le temps de séjour pour le RP

Q10f. A partir de l'équation caractéristique du RP $-r_{V'} = \left(\frac{dC}{dt}\right)_{V'}$ et de la loi de vitesse $r_{V'} = k C_{V'}^n$

On obtient $-k C_{V'}^n = \left(\frac{dC}{dt}\right)_{V'}$, ce que l'on écrit plus simplement

$$-k C^n = \frac{dC}{dt} \quad \text{ou} \quad -k dt = \frac{dC}{C^n}$$

Le temps de passage s'obtient en intégrant dt entre l'entrée et la sortie $\tau = \int dt$

Il faut alors calculer $\int \frac{dC}{C^n}$; le résultat dépend de la valeur de n

$$n = 1 \quad : \quad \tau = -\frac{1}{k} \int \frac{dC}{C} \quad \tau = -\frac{1}{k} \text{Ln} \left(\frac{[RS]_s}{[RS]_e} \right)$$

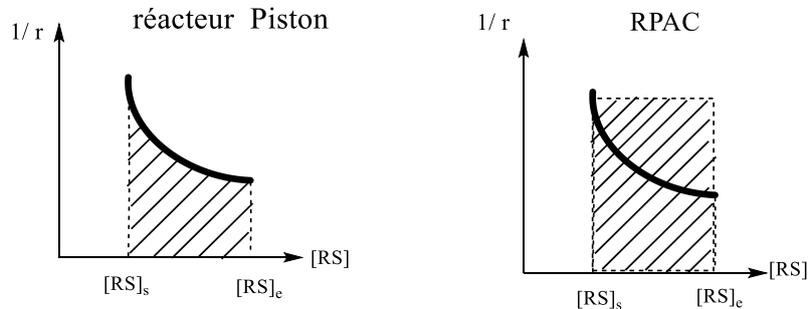
$$n \neq 1 \quad : \quad \tau = -\frac{1}{k} \int \frac{dC}{C^n} \quad \tau = -\frac{1}{k(1-n)} ([RS]_s^{1-n} - [RS]_e^{1-n})$$

Q11a. En introduisant le débit volumique Q dans le débit de matière, on obtient

RPAF	RP
------	----

$F_{RS_e} - rV = F_{RS_s}$ $[RS]_e Q - rV = [RS]_s Q$	$-r_{V'} = \left(\frac{dc}{dt}\right)_{V'}$ soit $dt = -\frac{dc}{r}$
$\tau_A = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{r}$	$\tau_P = -\int \frac{dc}{r} = -\int \frac{d[RS]}{r}$

Q11b. On considère la courbe représentant les variations de $\frac{1}{r}$ en fonction de $[RS]$, τ_P représente l'aire de la surface sous la courbe et τ_A représente l'aire du rectangle.



L'allure de la courbe correspond à une vitesse s'exprimant sous la forme $r = k [RS]^n$ avec $n > 0$: il apparaît que $\tau_A > \tau_P$

Si l'ordre était nul, c'est-à-dire si la vitesse est indépendante de la concentration, les deux aires sont identiques.

Q12. Pour un ordre 1 : $r = k [RS]$, on obtient alors

RPAC	RP
$\tau_A = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{r} = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{k [RS]_s}$	$\tau_P = -\int \frac{dc}{r} = -\int \frac{d[RS]}{r} = -\int \frac{d[RS]}{k[RS]}$
$\tau_A = \frac{X[RS]_e}{k[RS]_s} = \frac{X[RS]_e}{k[RS]_e(1-X)}$	$\tau_P = -\frac{1}{k} \text{Ln} \left(\frac{[RS]_s}{[RS]_e} \right)$
$\tau_A = \frac{X}{k(1-X)}$	$\tau_P = -\frac{1}{k} \text{Ln}(1-X)$
$\frac{\tau_A}{\tau_P} = -\frac{X}{(1-X)\text{Ln}(1-X)}$	A.N. $\frac{\tau_A}{\tau_P} = 21,5$ et $\frac{V_A}{V_P} = \frac{\tau_A}{\tau_P} = 21,5$

Pour un ordre 2 : $r = k [RS]^2$

RPAC	RP
$\tau_A = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{r} = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{k [RS]_s^2}$	$\tau_P = -\int \frac{dc}{r} = -\int \frac{d[RS]}{r} = -\int \frac{d[RS]}{k[RS]^2}$
$\tau_A = \frac{X[RS]_e}{k[RS]_s^2} = \frac{X[RS]_e}{k[RS]_e^2(1-X)^2}$	$\tau_P = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{[RS]_s} - \frac{1}{[RS]_e} \right]$
$\tau_A = \frac{X}{k[RS]_e(1-X)^2}$	$\tau_P = \frac{1}{k[RS]_e} \left[\frac{1}{1-X} - 1 \right]$
$\frac{\tau_A}{\tau_P} = \frac{X(1-X)}{(1-X)^2 X} = \frac{1}{(1-X)}$	A.N. $\frac{\tau_A}{\tau_P} = 100$ et $\frac{V_A}{V_P} = \frac{\tau_A}{\tau_P} = 100$

Commentaires :

- Quel que soit l'ordre , on a $\tau_A > \tau_P$
- Et si l'ordre augmente , il faut un volume de plus en plus grand pour le RPAC.

Partie B : Etude du fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu

Q13. La conductimétrie est une méthode analytique qui permet de déterminer la conductivité σ d'une solution , c'est-à-dire son aptitude à conduire le courant électrique .

La grandeur effectivement mesurée est la conductance G d'une portion de solution contenue dans une cellule de conductimétrie .

Les deux grandeurs sont reliées par $\sigma = K_{cell} G$; K_{cell} est une grandeur caractéristique de la cellule de conductimétrie , elle doit être déterminée au préalable : c'est l'objet de l'étalonnage du conductimètre qui est généralement réalisé avec une solution de KCl de concentration et conductivité connues .

Q14 . Le premier maximum correspond au moment où la solution de NaCl arrive au fond de la cuve . Les concentrations en Na^+ et Cl^- évoluent ensuite suite à la convection imposée par l'agitation , les ions Na^+ et Cl^- se retrouvent à des hauteurs variables et plus au fond , ce qui provoque une diminution de la conductivité au niveau de la sonde placée au fond .

Le deuxième maximum peut être interprété par une nouvelle « chute » de NaCl directe vers le fond , comme quand on l'injecte . On peut alors supposer que la convection a ramené un maximum de NaCl dans le plan vertical contre la paroi du réacteur .

Q15. Lorsque le temps de mélange est atteint , on a une solution homogène : la concentration est la même en tout point du réacteur : on retrouve le réacteur parfaitement agité idéal.

Q16. L'exemple attendu est celui de l'hydrogénation des composés éthyléniques en catalyse hétérogène .

Le mécanisme comporte les étapes suivantes ;

- ① Diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur
- ② Adsorption des réactifs par physisorption et chimisorption
- ③ Réaction à la surface du catalyseur entre espèces adsorbées
- ④ Désorption des produits formés
- ⑤ Diffusion des produits loin de la surface du catalyseur

Q17. La quantité de matière en soufre s'exprime selon $n(S) = \text{masse de S} / \text{Masse molaire}$

Et d'après les indications fournies $\text{masse de S} = C_{\text{mass}} * \text{masse totale}$

Soit $C_{\text{tot e}} = \frac{\rho_{GO} Q_e}{M}$ A.N. $C_{\text{tot e}} = 205 \text{ molm}^{-3}$

Q18. R désignant la vitesse de transformation en molh^{-1} , à partir du bilan de matière pour le soufre $F_{S_e} - R = F_{S_s}$

$$C_{\text{tot e}} Q_e - R = C_{\text{tot s}} Q_s \quad \text{et} \quad Q_s = Q_e$$

La vitesse ramenée à la masse du catalyseur s'exprime alors selon :

$$R_{HDS} = \frac{R}{m_{\text{cat}}} = \frac{C_{\text{tot e}} - C_{\text{tot s}}}{m_{\text{cat}}} Q_e = \frac{C_{\text{tot e}} - C_{\text{tot s}}}{\rho_{\text{cat}} V_{\text{cat}}} Q_e = \frac{C_{\text{tot e}} - C_{\text{tot s}}}{\rho_{\text{cat}} \tau_{\text{cat}}}$$

Et enfin en introduisant le taux de conversion du soufre :

$$R_{HDS} = \frac{x C_{\text{tot e}}}{\rho_{\text{cat}} \tau_{\text{cat}}}$$

Influence de l'agitation :

Q19. Le graphe de la figure III montre que la vitesse R_{HDS} est indépendante de la vitesse d'agitation. Par conséquent on peut dire que les étapes ① et ⑤ du mécanisme de catalyse hétérogène qui sont les seules où l'agitation peut intervenir ne sont pas, ne sont pas cinétiquement déterminantes ou alors ce n'est pas l'agitation qui est le moteur de ces étapes.

Q20. On constate que la valeur de la vitesse dépend de la masse et de la taille des grains : la vitesse augmente quand la masse de catalyseur et la taille des grains diminuent.

Ceci peut être interprétée par une plus grande surface de contact.

Hypothèse ; les grains de catalyseurs sont assimilés à des sphères de rayon r .

Pour un échantillon de masse donnée contenant N grains, la surface spécifique peut s'exprimer selon $S = N 4\pi r^2$.

Le volume de catalyseur vérifie $m = \rho_{cat} V$ et $V = N \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{S}{4\pi r^2} \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{S r}{3}$

Soit $m = \rho_{cat} \frac{S r}{3}$ ou $S = \frac{3m}{\rho_{cat} r}$: la surface spécifique est d'autant plus grande que le rayon est petit.

Q21. On lit sur le graphe de la figure 3 les valeurs de R_{HDS} et on les utilise dans la relation

$$R_{HDS} = \frac{R}{m_{cat}} = \frac{C_{tot e} - C_{tot s}}{m_{cat}} Q_e = \frac{x C_{tot e}}{m_{cat}} Q_e \quad ; \quad x = \frac{m_{cat}}{C_{tot e} Q_e} R_{HDS}$$

A. N. $Q_e = 0,5 \text{ ml min}^{-1} = 60 * 0,5 * 10^{-6} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

$m = 1,9 \text{ g} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \quad R_{HDS} = 2 \text{ mol h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

$m = 3,4 \text{ g} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \quad R_{HDS} = 1,25 \text{ mol h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

x = 0,62 ou 62 %

x = 0,69 ou 69 %

Influence de la masse du catalyseur

Q22. Les deux nuages de points associés aux deux valeurs de masse de catalyseur sont pratiquement superposés : la masse n'a pas d'influence.

Comme la surface spécifique est proportionnelle à la masse, on en déduit qu'une augmentation de la surface spécifique ne modifie pas la vitesse dans les conditions utilisées.

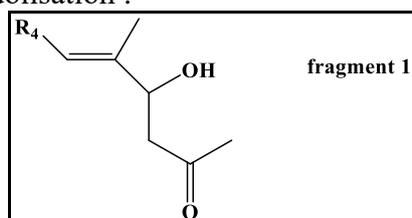
Or une plus grande surface spécifique devrait favoriser les phénomènes de physisorption : ces résultats montrent que les étapes cinétiquement limitantes sont des étapes chimiques, c'est-à-dire les étapes de chimisorption et de réaction entre espèces adsorbées.

Deuxième partie : Synthèse d'analogues du peloruside A CCINP, PC, 2022

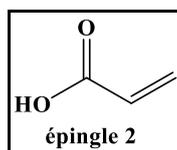
1. Présentation de la rétrosynthèse

Q26. La liaison ② est créée lors d'une estérification et la liaison ① lors d'une aldolisation croisée avec le groupe aldéhyde du fragment 2

Le fragment 1 doit comporter le groupe hydroxyle permettant la réaction d'estérification et la cétone énolisable permettant la réaction d'aldolisation :



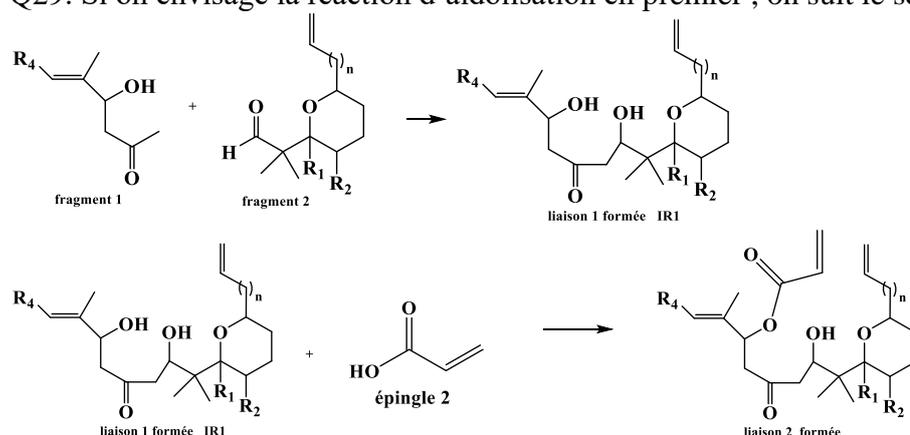
Q27. L'épingle doit présenter le groupe carboxyle à partir duquel la réaction d'estérification se fera et la double liaison C=C nécessaire à la métathèse :



Q28. Pour optimiser la réaction d'estérification une activation du groupe carboxyle est nécessaire .
On peut proposer

- une activation in situ par protonation , c'est-à-dire les conditions de l'estérification de Fischer . On privilégie les conditions acide organique (APTS) et utilisation d'un montage de Dean Stark .
- une activation ex situ en transformation préalablement l'épingle en chlorure d'acide ou en anhydride d'acide . Il faut alors introduire une base telle que Et₃N ou la pyridine lors de l'estérification.

Q29. Si on envisage la réaction d'aldolisation en premier , on suit le schéma réactionnel suivant :

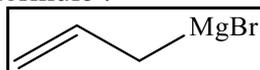


L'intermédiaire IR1 doit intervenir comme nucléophile en utilisant sélectivement le bon groupe « OH » . Le caractère nucléophile de l'intermédiaire IR1 est discutable et on aura des problèmes de sélectivité : cette voie n'est pas optimale .

Il est préférable de réaliser l'estérification avant l'aldolisation .

2. Synthèse des fragments 2 et 1

Q30 . L'organomagnésien souhaité a pour formule :



Conditions opératoires :

Solvant polaire aprotique , base de Lewis

Milieu rigoureusement anhydre , préalablement purgé avec du diazote ou de l'argon pour éviter la présence de O₂ ou CO₂

Introduction progressive d'une solution de RBr sur les copeaux de magnésium à l'aide d'une ampoule de coulée

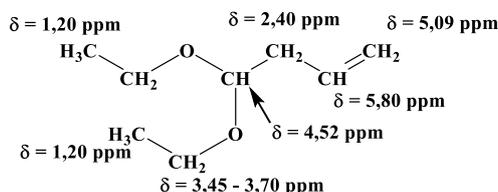
Q31. Un organomagnésien ne peut intervenir qu'en tant que nucléophile carboné ou en tant que base .Le composé 4 ne présentant pas de H à caractère acide , il ne peut s'agir que d'une réaction où l'organomagnésien intervient en tant que nucléophile .

D'autre part on constate la perte d'un groupe OPh ou la substitution de ce groupe par l'organomagnésien : Macroscopiquement la transformation peut être décrite comme une substitution nucléophile .

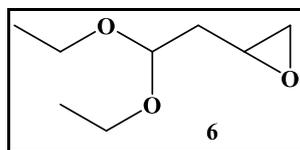
Le groupe OPh est un meilleur groupe nucléofuge que OEt parce qu'il est stabilisé par mésomérie .

Q32. L'attribution des signaux RMN¹H relève des 3 informations intégration , valeur du déplacement chimique (phénomène de blindage) et multiplicité du signal (phénomène de couplage) .

Pour une meilleure lisibilité , utiliser un tableau ou faire apparaître l'attribution directement sur la formule développée où seront notés les H



Q33. Le m-CPBA est le réactif classique permettant de réaliser une époxydation , d'où la formule de composé 6 :



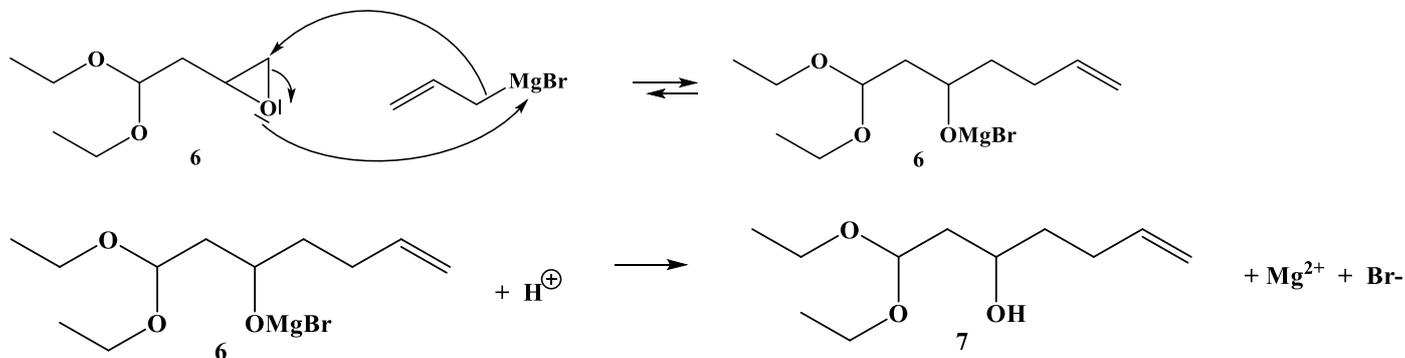
Le sous produit de la réaction d'époxydation est un acide carboxylique .

En présence d'hydrogencarbonate de sodium , on a une réaction acide base qui a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'époxyde et d'entraîner le sous produit en phase aqueuse sous forme d'un ion carboxylate .

Q34. Les lavages sont réalisés dans une ampoule à décanter .

La coloration bleue est attribuable à la présence de I₂ ..qui ne peut provenir que de l'oxydation de l'ion iodure , ce qui suppose la présence d'oxydant dans le milieu . Cet oxydant n'est autre que le mCPBA . On vérifie ainsi que l'on a éliminé le mCPBA résiduel .

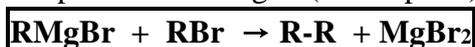
Q35. Le composé 7 résulte de l'addition nucléophile de l'organomagnésien sur l'époxyde selon :



La réaction est **régiosélective** : l'organomagnésien se fixe sur le carbone le moins substitué de l'époxyde (contrôle stérique)

Q36. Pour régénérer l'époxyde on réalise une substitution nucléophile intramoléculaire .
Pour la favoriser , on se **place en milieu basique** : on génère ainsi un ion alcoolate , meilleur nucléophile que l'alcool 8 .

Q37. Par réaction de substitution nucléophile entre RMgBr (nucléophile) et RBr (substrat) , on obtient

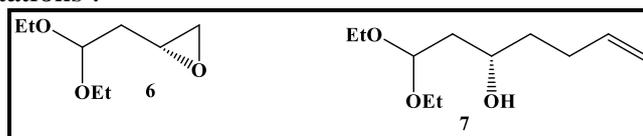


Cette réaction est désignée par **couplage de Wurtz**.

En pratique , on l'évite en introduisant tres progressivement RBr à l'aide d'une ampoule de coulée de façon à ce que RBr se trouve en défaut par rapport à RMgBr.

Q38.Le composé 7 ne présente qu'un centre stéréogène : l'atome de carbone portant le groupe hydroxyle .
On compte alors deux stéréoisomères qui sont énantiomères .
Or deux énantiomères ont les mêmes propriétés physico-chimiques : ils ne peuvent pas être séparés par les méthodes classiques .

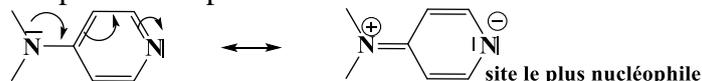
Q39. Le classement des substituants de carbone stéréogène du composé 6 s'écrit : $\text{O} > -\text{CH}_2\text{O} > -\text{CH}_2-\text{C} > \text{H}$; on en déduit les représentations :



Q40.L'acide (R) -acétylmandélique est énantiomériquement pur ; par réaction sur les deux énantiomères de 7 , on forme deux diastéréoisomères qui peuvent être différenciés en RMN¹H .

En utilisant l'intégration des signaux relatifs à un même proton pour les deux diastéréoisomères , on peut déterminer leurs proportions .

Q41. Pour déterminer le site le plus nucléophile on écrit les formes mésomères :

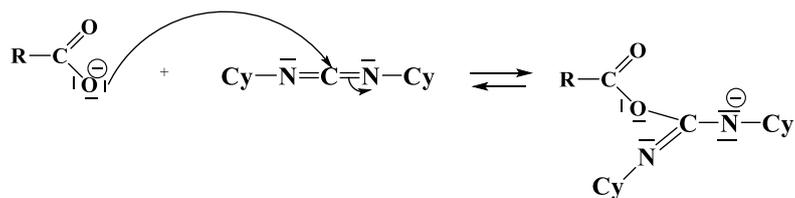


Mécanisme de formation de la O-acylourée : il faut suivre les indications :

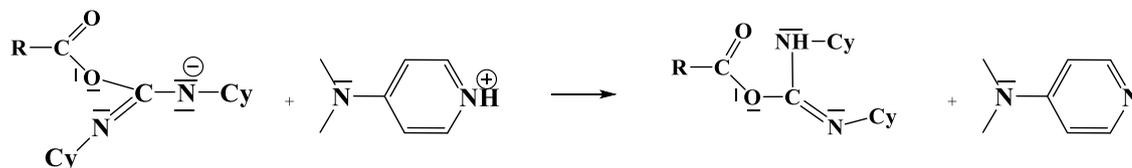
1. Activation nucléophile de l'acide par réaction acide base avec la DMAP :



2. Addition nucléophile de l'ion carboxylate sur le DCC



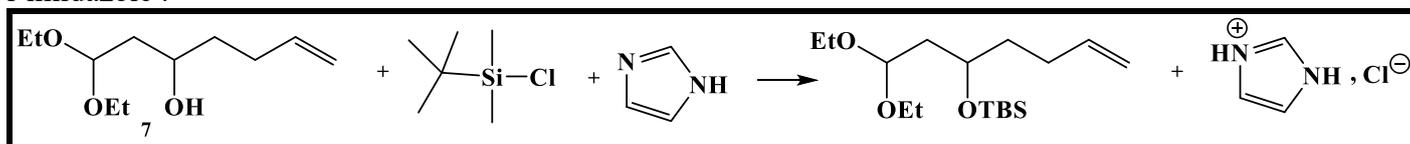
3. réaction acide -base



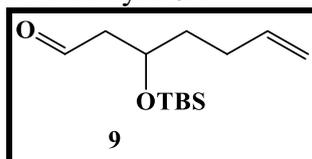
Q42. La formation de l'acylium est à comparer à la réaction entre une espèce nucléophile (DMAP) et un dérivé d'acide (O-acylisourée). On observe par conséquent le mécanisme classique
Addition Nucléophile - Elimination

L'ion acylium présente un meilleur groupe nucléofuge que l'acide : il est plus réactif.

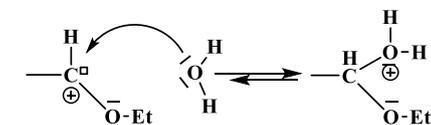
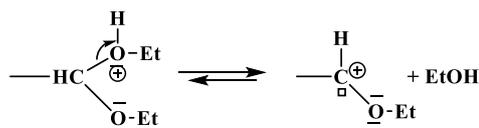
Q43. Une équation bilan doit respecter la conservation des éléments et pour cela , il faut faire participer l'imidazole .

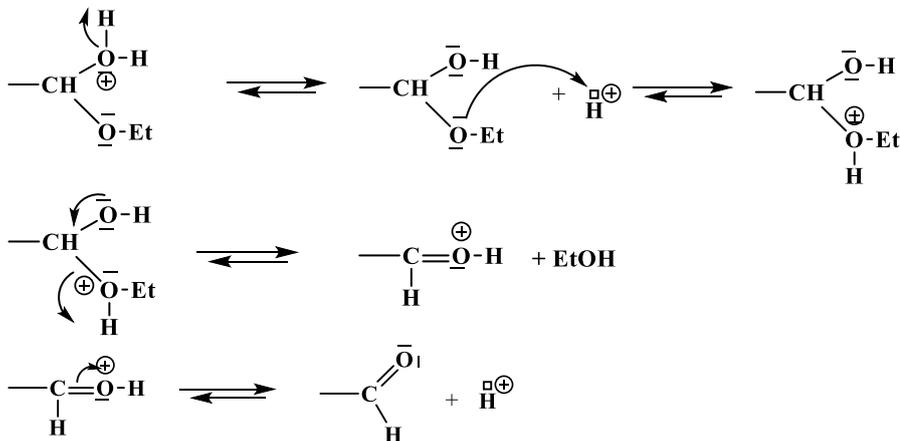


Q44. Le signal) 9,71 ppm est caractéristique du proton d'un aldéhyde : la solution aqueuse acide permet la déprotection de l'acétal , d'où la formule de l'aldéhyde 9 :

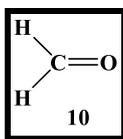


Mécanisme de déprotection de l'acétal : en se limitant aux parties utiles :



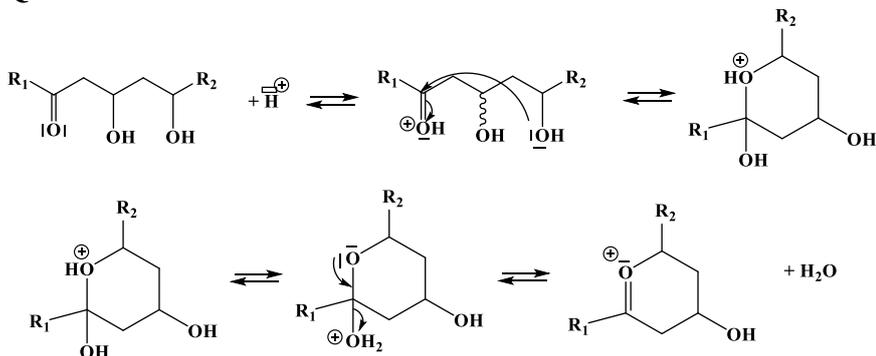


Q45. Il s'agit de l'équilibre céto-énolique .
Le composé **10** est le méthanal



Remarque : en milieu basique , la cétone est transformée en son énolate qui agit comme nucléophile sur le méthanal.

Q46. Mécanisme de formation de l'oxonium



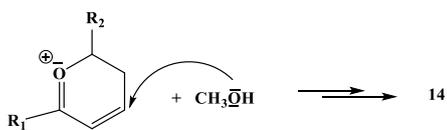
L'obtention d'un système conjugué facilite la formation de l'oxocarbénium.

Dans le cadre du modèle frontalière la réactivité entre l'oxocarbénium et le méthanol peut s'interpréter par l'interaction HO (méthanol) – BV (oxocarbénium) .

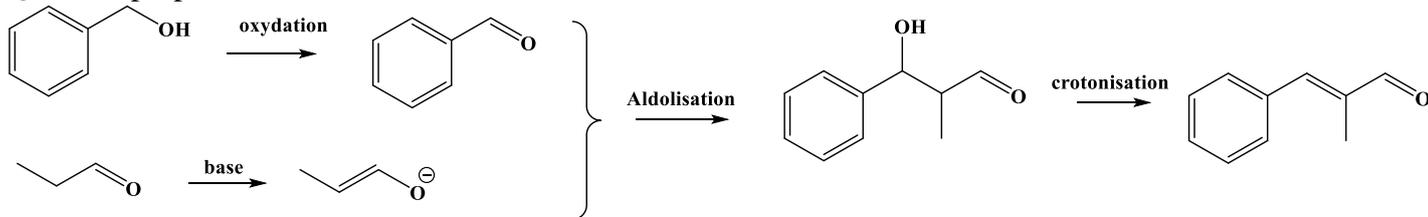
Afin d'assurer le recouvrement maximal le méthanol se fixe préférentiellement sur le site ayant le plus gros coefficient dans la BV du cation.

La BV a une énergie plus élevée que la HO , le plus gros coefficient est sur C₄ .

Soit



Q47. Une proposition est la suivante :



Pour l'oxydation, il faut impérativement prendre un oxydant en milieu non aqueux : réactif de Sarret ou de Collins .

Pour la formation de l'énolate on choisit une base forte telle que le LDA .

La crotonisation nécessite à priori de chauffer .

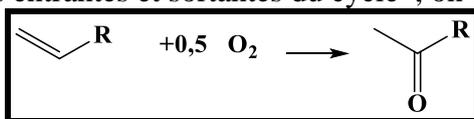
Q48. Les catalyseurs sont PdCl_4^{2-} et CuCl_2 .

A \rightarrow B : Echange de ligand.

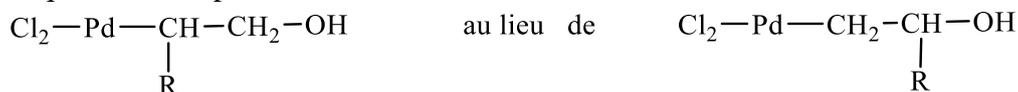
C \rightarrow D : Insertion 1,2.

D \rightarrow E : Désinsertion (inverse d'une insertion 1,2)

Q49. En faisant le bilan des espèces entrantes et sortantes du cycle , on obtient :



Q50. Lors de l'étape C-D , on pourrait former



Ce qui conduira à

