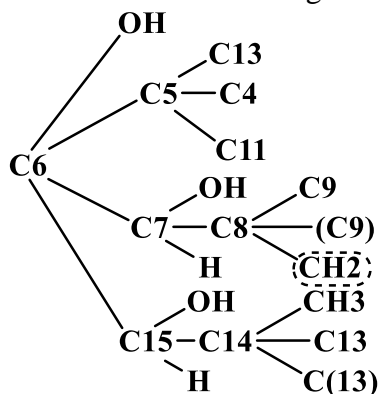
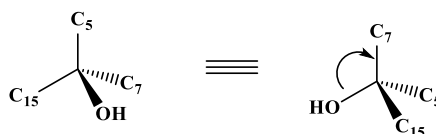


Première partie :

Q1. La justification du descripteur stéréochimique nécessite d'indiquer le classement justifié des 4 substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog .



Le classement des 4 substituants s'écrit
 $\text{OH} > \text{C}_7 > \text{C}_{15} > \text{C}_5$



Stéréodescripteur : R

Q2. Le noyau trans -bicyclo [4,4,1]undecane implique les cycles A et B .

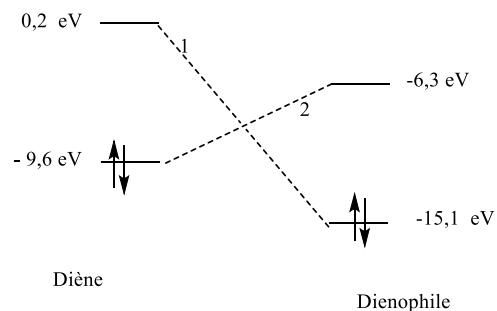
Q3. Réaction de Diels -Alder

3a. Enoncé de la règle d'Alder : la réaction est d'autant plus facile que le diène est riche en électrons et le diénophile est pauvre en électrons .

3b. Le composé D intervient en tant que diénophile .

Les prévisions sous contrôle frontalier sont basées sur l'interaction HO-BV privilégiée et sur le principe de recouvrement maximal de ces orbitales .

1 . Recherche de l'interaction HO-BV privilégiée

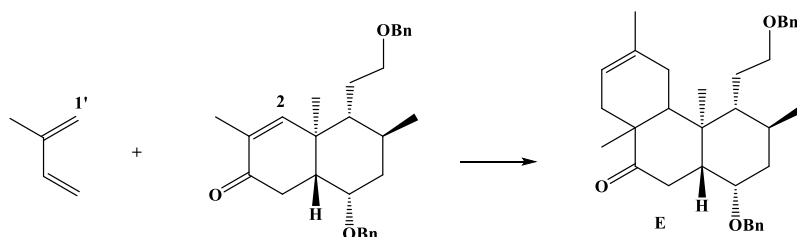


$$\Delta E_1 = 0,2 + 15,1 = 15,3 \text{ eV}$$

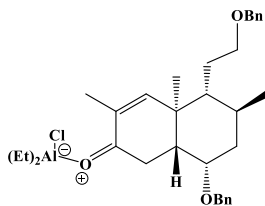
$$\Delta E_2 = -6,3 + 9,6 = 3,3 \text{ eV}$$

$\Delta E_2 < \Delta E_1$: l'interaction à considérer est HO (Diène) – BV (diénophile)

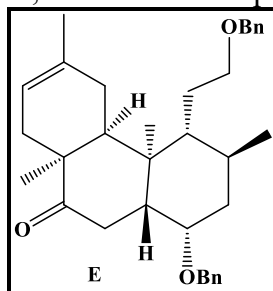
2 . Recouvrement maximal : une liaison se crée préférentiellement entre les sites ayant les plus gros coefficients dans la HO du diène et la BV du diénophile : il s'agit de la liaison $\text{C}_1' - \text{C}_2$
 On en déduit la structure du composé E



■ L'acide de Lewis se fixe sur l'oxygène du composé D (réaction acide -base au sens de Lewis) , ce qui a pour effet d'abaisser le niveau de la BV et donc de faciliter la réaction .

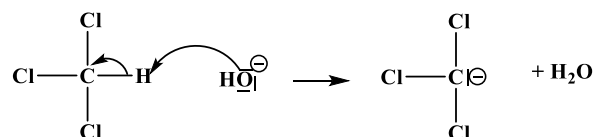


En introduisant l'information stéréochimique , la structure complète du composé E est la suivante :

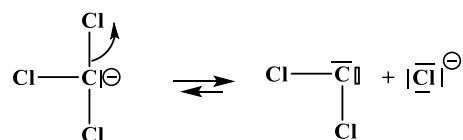


Q4. Conformément aux indications fournies , le mécanisme doit comporter **2 étapes** .

1. réaction acide base entre le chloroforme et HO^- ; l'effet - I cumulatif des 3 Cl étant à l'origine de l'acidité du chloroforme



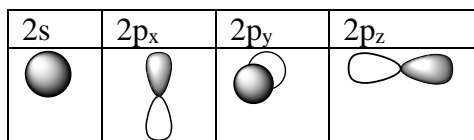
2. réaction d'élimination



■ Le sel d'ammonium quaternaire est un agent de transfert de phase : il permet à l'ion hydroxyde de passer dans la phase organique .

Q5. Les orbitales du fragment C sont les orbitales de valence de C .

► Bien respecter le repère indiqué



Le dichlore Cl_2 est un exemple de molécule diatomique homonucléaire . Dans le cadre de la méthode CLOA , ses orbitales moléculaires résultent des interactions entre orbitales atomiques de valence des atomes de chlore .

L'énoncé précise qu'il n'y a pas d'interaction s-p , par conséquent on n'observe que des interactions à 2 OA identiques .

	σ	σ^*	σ_z	σ_z^*	π_x	π_x^*	π_y	π_y^*
OA dont elles sont issues	3s – 3s		3p _z – 3p _z		3p _x –3p _x		3p _y – 3p _y	
représentation								

Q6. Les propriétés de symétrie sont présentées dans les tableaux suivant :

		2s	2p _x	2p _y	2p _z
	zOx	S	S	A	S
	xOy	S	S	S	A

	σ	σ^*	σ_z	σ_z^*	π_x	π_x^*	π_y	π_y^*
zOx	S	S	S	S	S	S	A	A
xOy	S	A	S	A	S	A	S	A

Deux orbitales ne peuvent interagir que si leur recouvrement est non nul .

Or si deux orbitales n'ont pas les mêmes propriétés de symétrie , leur recouvrement est nul .

En se basant sur les tableaux précédents , on en déduit que les interactions à considérer sont

Une interaction à 5 orbitales : 2s , 2p_x , σ , σ_z et π_x

Une interaction à 4 orbitales : 2p_z , σ^* , σ_z^* , π_x^*

Une interaction à 2 orbitales 2p_y – π_y

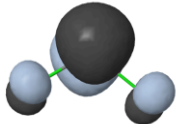
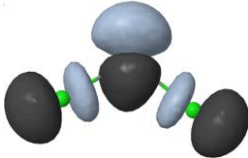
L'orbitale π_y^* ne donne lieu à aucune interaction ; elle sera non liante

Q7. L analyse du diagramme montre que l'interaction à 5 orbitales est remplacée par deux interactions :

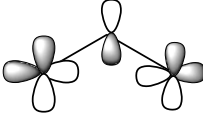
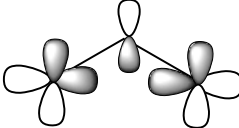
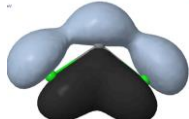
- Une interaction à 2 orbitales σ et 2s qui conduit aux orbitales moléculaires OM1 et OM3
- Une interaction à 3 orbitales σ_z , π_x et 2p_x qui conduit aux orbitales moléculaires OM5, OM9 et OM11

Identification des OM représentées sur la figure 4

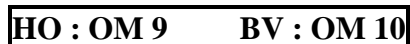
orbitale		Caractéristiques	
A		Uniquement développée Sur le fragment Cl ₂ OM non liante π_y^*	OM 7
B		OM issue de l'orbitale 2p _x de C \Rightarrow interaction à 3 orbitales σ_z , π_x et 2p _x qui conduit aux à OM5, OM9 et OM11 Pas développée entre les 2 chlore : recouvrement en opposition de phase entre 2p _x et σ_z Et recouvrement en phase entre 2p _x et π_x **	OM9

C		OM issue de l'orbitale π_y du fragment Cl_2 \Rightarrow interaction à 2 orbitales $2p_y - \pi_y$ qui conduit à OM6 et OM 10 Recouvrement en <u>opposition de phase</u> entre les 2 fragments	OM 10
D		OM issue de l'orbitale $2p_x$ de C \Rightarrow interaction à 3 orbitales σ_z, π_x et $2p_x$ qui conduit aux à OM5, OM9 et OM11 Recouvrement en opposition de phase entre les deux fragments : OM la plus haute en énergie	OM 11

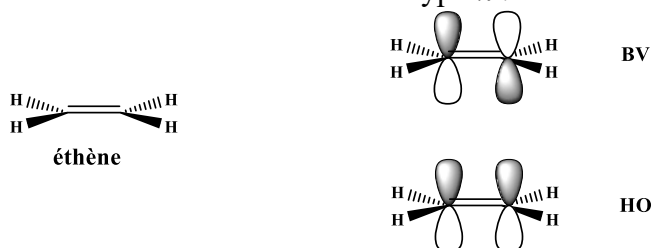
****Remarque**

Représentation conventionnelle de l'OM B :		
Pour un recouvrement en phase total des orbitales σ_z, π_x et $2p_x$	Représentation conventionnelle : 	Représentation : 

Q8. Pour le chlorocarbène, on dénombre $4 + 2 \cdot 7 = 18$ électrons de valence :



Pour l'éthène, les orbitales frontalières sont des orbitales de type π :



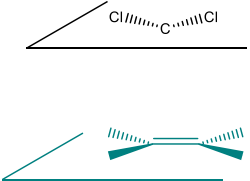
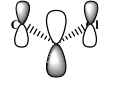
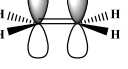
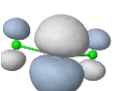
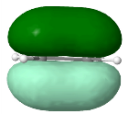
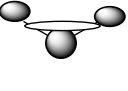
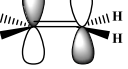
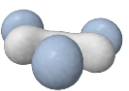
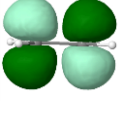
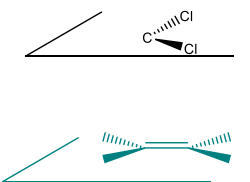
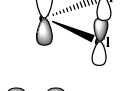
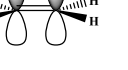
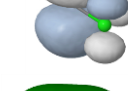

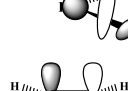


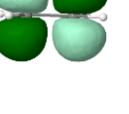
Q9. Enoncé du théorème de Fukui :

Pour interpréter la réactivité entre deux espèces A et B, il suffit de considérer les interactions stabilisantes, cad les interactions *de type HO-BV* ; l'interaction privilégiée est celle pour laquelle l'écart d'énergie est le plus faible et le recouvrement est maximal.

Ainsi la question revient à déterminer l'approche des réactifs correspondant à la meilleure interaction entre OF.

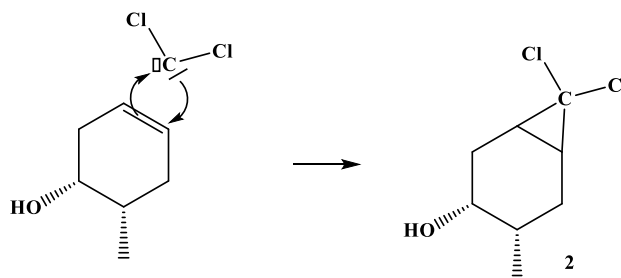
La formation de deux liaisons C-C σ suppose un recouvrement axial entre les orbitales frontalières de l'alcène et du carbène.

On peut distinguer deux approches schématisées selon :

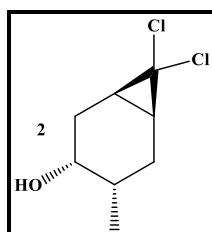
	HO(alcène) – BV (carbene)		HO (carbene) – BV (alcène)	
Approche 1 	BV carbene  HO  S ≠ 0	  S = 0	HO carbene  BV  S = 0	 
Approche 2 	BV carbene  HO  S ≠ 0	  S = 0	HO carbene  BV  S ≠ 0	 

Ainsi la deuxième approche est favorisée : elle permet les deux interactions HO-BV .

On a alors un transfert d'électrons de l'alcène vers le carbène et aussi un transfert d'électrons du carbène vers l'alcène , soit :



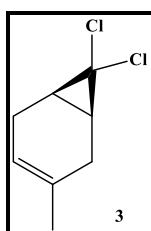
La stéréosélectivité est vraisemblablement liée à un contrôle stérique .



La stéréosélectivité est vraisemblablement liée à un contrôle stérique .

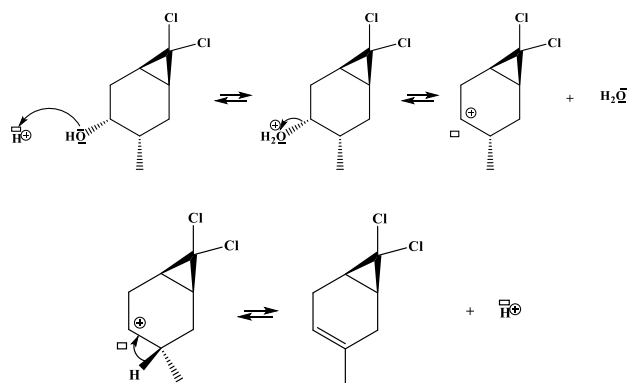
Q10. Les conditions « milieu acide et chauffage » sont les conditions classiques permettant de réaliser la déshydratation d'un alcool.

D'après la règle de Saytev , la double liaison formée est la plus substituée d'où la structure du composé 3

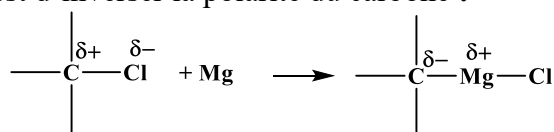


En chauffant on favorise le contrôle thermodynamique, ce qui permet d'augmenter la régiosélectivité.

Mécanisme :

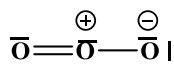


Q11. L'intérêt du magnésium est d'inverser la polarité du carbone :

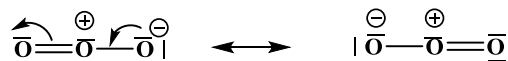


Construction du cycle B

Q12. Pour l'ozone on dénombre $3 \times 6 = 18$ électrons de valence, soit 9 doublets à répartir de façon à ce que la règle de l'octet soit vérifiée pour les trois atomes d'oxygène :

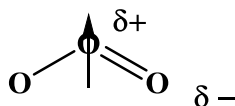


Plus précisément, on a deux formes mésomères :



Pour répondre à la question de la polarité, il faut d'abord s'interroger sur la géométrie

Pour l'atome d'oxygène central, on a une structure VSEPR AX_2E , soit une géométrie coudée autour de cet atome. On en déduit que **l'ozone est polaire**.

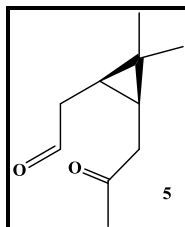


Q13. L'absence de bande à 1650cm^{-1} montre que la double liaison $C=C$ n'est plus présente dans le composé 5.

La bande à 1730cm^{-1} est caractéristique d'une liaison $C=O$ d'un aldéhyde ou d'une cétone.

La bande à 2740cm^{-1} est caractéristiques d'un liaison $C-H$ d'un aldéhyde.

Ainsi, on peut proposer pour le composé 5 la formule :



Q14 . Un groupe acétal est introduit lors de l'étape 5 → 6.

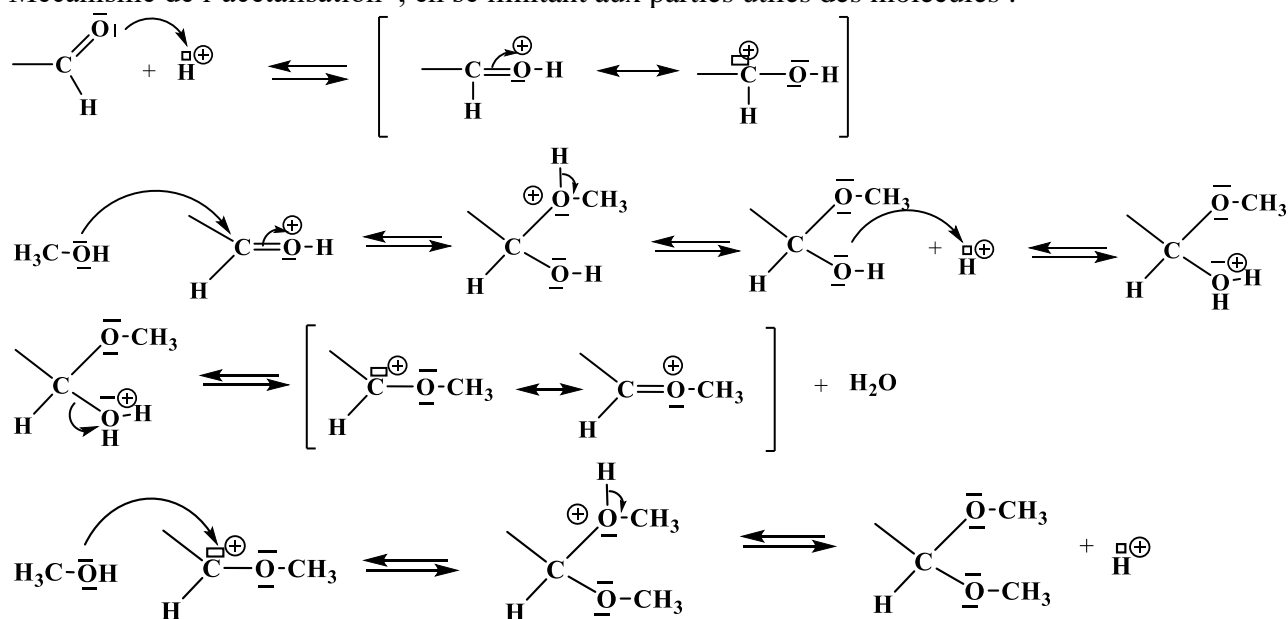
Les conditions usuelles sont

Réactif : méthanol CH_3OH

Catalyseur : acide (activation électrophile du composé carbonyle)

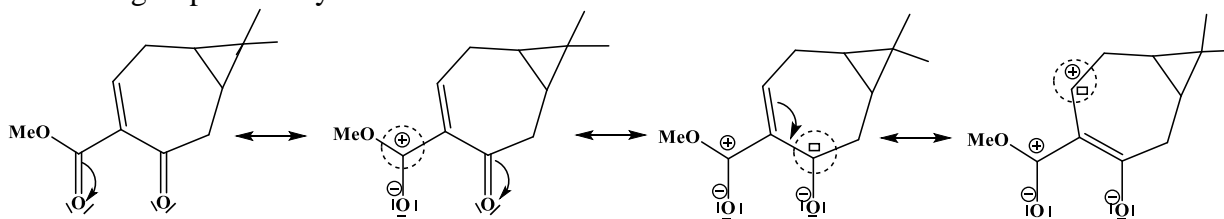
Pour améliorer le rendement en acétal , on peut utiliser un montage de Dean Stark , alors le solvant doit être non miscible à l'eau et moins dense que l'eau . Le catalyseur est un acide organique tel que l'APTS .

Mécanisme de l'acétalisation , en se limitant aux parties utiles des molécules :



La méthode retenue ici a pour intérêt de réaliser l'acétalisation sélectivement sur la fonction aldéhyde. (la fonction cétone n'est pas concernée par cette réaction)

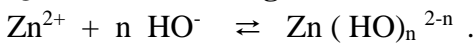
Q15. Pour déterminer les sites électrophiles , il faut utiliser les effets électroniques , et principalement ici l'effet - M du groupe carbonyle .



Le composé 9 résulte de **l'addition nucléophile** de l'organométallique CH_3Li sur le composé 8 .

Deuxième partie : le zinc en solution aqueuse (Mines -Ponts , PC , 2021)

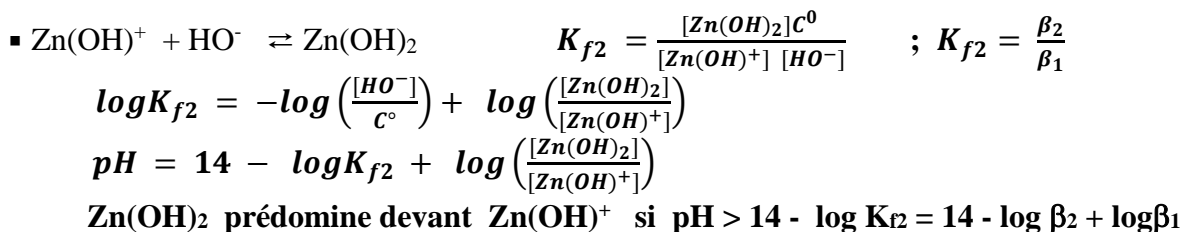
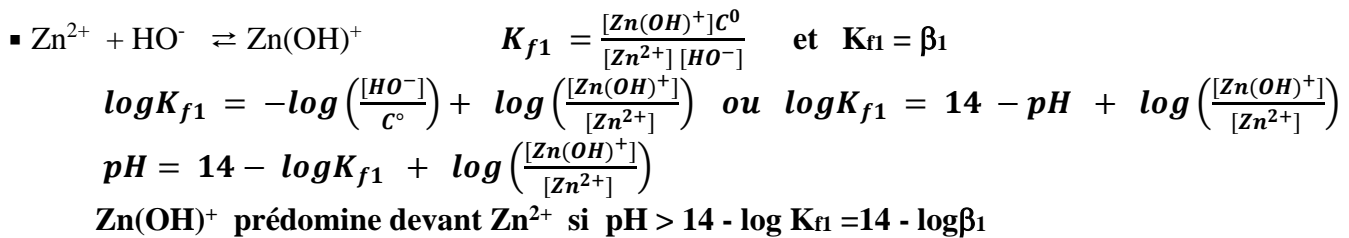
Q16. La constante globale de formation β_n est la constante d'équilibre de la réaction



L'activité d'un soluté en solution diluée s'identifiant à $[] / C^\circ$, la constante β_n s'exprime selon :

$$\beta_n = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_n^{2-n}] C^{0n}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^n}$$

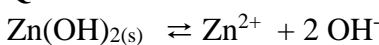
Q17. Pour identifier les courbes de distribution, il faut considérer les réactions de formation successives. Par exemple :



Ainsi, pour des pH faibles Zn²⁺ est prédominante et lorsque le pH augmente, la valeur de n augmente pour l'espèce prédominante ; on peut établir les correspondances suivantes :

Courbe	a	b	c	d	e
espèce	Zn ²⁺	Zn(OH) ⁺	Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₃ ⁻	Zn(OH) ₄ ²⁻

Q18. A la limite de solubilité, le système chimique est siège de la réaction



Soit $\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{C^{03}} = K_s$ ou $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{K_s C^{03}}{[\text{HO}^-]^2} = \frac{K_s [\text{H}^+]^2}{K_c^2 C^0}$

Par ailleurs, en solution aqueuse, le zinc (II) peut se trouver sous toutes les formes solubles, ce qui se traduit par

$$[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$$

$$[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2+}] \left(1 + \frac{[\text{Zn}(\text{OH})^+]}{[\text{Zn}^{2+}]} + \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{[\text{Zn}^{2+}]} + \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Zn}^{2+}]} + \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \right)$$

En utilisant l'expression générale des constantes β_n

$$[\text{Zn}]_T = [\text{Zn}^{2+}] \left(1 + \beta_1 \frac{[\text{OH}^-]}{C^\circ} + \beta_2 \frac{[\text{OH}^-]^2}{C^{02}} + \beta_3 \frac{[\text{OH}^-]^3}{C^{03}} + \beta_4 \frac{[\text{OH}^-]^4}{C^{04}} \right)$$

$$[\text{Zn}]_T = \frac{K_s C^{03}}{[\text{HO}^-]^2} \left(1 + \beta_1 \frac{[\text{OH}^-]}{C^\circ} + \beta_2 \frac{[\text{OH}^-]^2}{C^{02}} + \beta_3 \frac{[\text{OH}^-]^3}{C^{03}} + \beta_4 \frac{[\text{OH}^-]^4}{C^{04}} \right)$$

$$[Zn]_T = K_s C^0 \left(\frac{[H^+]^2}{K_e^2 C^{o2}} + \beta_1 \frac{[H^+]}{K_e C^o} + \beta_2 + \beta_3 \frac{K_e C^o}{[H^+]} + \beta_4 \frac{K_e^2 C^{o2}}{[H^+]^2} \right)$$

Q19. Le minimum indique que le précipité est présent .

Q20. Les approximations affines sont obtenues en ne considérant que l'espèce prédominante en solution aqueuse .

pH	Espèce prédominante	Expression affine
pH < 14 - logβ ₁ = 7,8	Zn ²⁺	$[Zn]_T \simeq [Zn^{2+}] = \frac{K_s [H^+]^2}{K_e^2 C^0}$ $\log \left(\frac{[Zn]_T}{C^o} \right) = 2pKe - pK_s - 2pH$ <p style="text-align: center;">11,5 - 2pH</p>
14 - logβ ₁ < pH < 14 - logβ ₂ + logβ ₁ 7,8 < pH < 10,1	Zn (OH) ⁺	$[Zn]_T \simeq [Zn(OH)^+] = K_s \beta_1 \frac{[H^+]}{K_e}$ $\log \left(\frac{[Zn]_T}{C^o} \right) = pKe - pK_s + \log \beta_1 - pH$ <p style="text-align: center;">3,7 - pH</p>
14 - logβ ₂ + logβ ₁ < pH < 14 - logβ ₃ + logβ ₂ 10,1 < pH < 9,9 ! On retrouve que Zn(OH) ₂ ne peut pas être prédominante cf courbe c	Zn (OH) ₂	$[Zn]_T \simeq [Zn(OH)_2] = K_s \beta_2 C^o$ $\log \left(\frac{[Zn]_T}{C^o} \right) = -pK_s + \log \beta_2$ <p style="text-align: center;">- 6,4</p>
14 - logβ ₃ + logβ ₂ < pH < 14 - logβ ₄ + logβ ₃ 9,9 < pH < 12,8	Zn (OH) ₃ ⁻	$[Zn]_T \simeq [Zn(OH)_3^-] = K_s \beta_3 \frac{K_e C^{o2}}{[H^+]}$ $\log \left(\frac{[Zn]_T}{C^o} \right) = -pK_s - pKe + \log \beta_3 + pH$ <p style="text-align: center;">-16,2 + pH</p>
14 - logβ ₄ + logβ ₃ < pH pH > 12,8	Zn (OH) ₄ ²⁻	$[Zn]_T \simeq [Zn(OH)_4^{2-}] = K_s \beta_4 \frac{K_e^2 C^{o3}}{[H^+]^2}$ $\log \left(\frac{[Zn]_T}{C^o} \right) = -2pKe - pK_s + \log \beta_4 + 2pH$ <p style="text-align: center;">-29 + 2pH</p>

Remarque : pour 8 < pH < 11,5 (cf figure 6) , il est difficile d'avoir une fonction affine du pH ,car il n' y a pas d'espèce majoritaire , on observe espèces prédominantes .

Détermination des coordonnées du minimum : on cherche à résoudre l'équation $\frac{d[Zn]_T}{dh} = 0$ en notant h la concentration [H⁺]

$$\frac{d[Zn]_T}{dh} = K_s C^0 \left(\frac{2h}{K_e^2 C^{o2}} + \beta_1 \frac{1}{K_e C^o} - \beta_3 \frac{K_e C^o}{h^2} - \beta_4 \frac{2K_e^2 C^{o2}}{h^3} \right)$$

On obtient alors une équation du 4^{ème} degré

Approximation : en se basant sur le graphe fourni, le minimum se trouve dans un domaine où on peut trouver les espèces $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_3^-$, on néglige les espèces extrêmes Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$

$$\frac{d[Zn]_T}{dh} \simeq K_s C^0 \left(\beta_1 \frac{1}{K_e C^0} - \beta_3 \frac{K_e C^0}{h^2} \right)$$

$$\frac{d[Zn]_T}{dh} = 0 \Leftrightarrow \beta_1 \frac{1}{K_e C^0} = \beta_3 \frac{K_e C^0}{h^2} \text{ soit } h_{min} = K_e \sqrt{\frac{\beta_3}{\beta_1}} C^0 \text{ ou } \boxed{pH_{min} = pK_e - 0,5 (\log \beta_3 - \log \beta_1) \simeq 10}$$

3^{ème} partie : les solutions aqueuses d'éthanolamine pour capturer le dioxyde de carbone
(extrait Centrale PC 2023)

I.A. Synthèse industrielle de l'éthanolamine

I.A.1) Synthèse de l'oxyde d'éthylène

Q21. Le dioxygène est le **corps simple** permettant de définir l'état standard de référence de l'élément **oxygène** : les grandeurs standard de formation sont nulles .

Q22.

a) Influence de la température : facteur thermodynamique et cinétique

▪ Aspect thermodynamique, il est nécessaire de connaître le signe de l'enthalpie standard de réaction .

A partir des données fournies : $\Delta_r H^\circ (298) = \sum \bar{v}_i \Delta_f H^\circ_i (298) = -100 \text{ kJmol}^{-1}$

En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, la relation de Van't Hoff s'écrit :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \simeq \frac{\Delta_r H^\circ(298)}{RT^2}$$

$\Delta_r H^\circ (298)$ étant négatif, on en déduit que K° est une fonction décroissante de T et par conséquent :

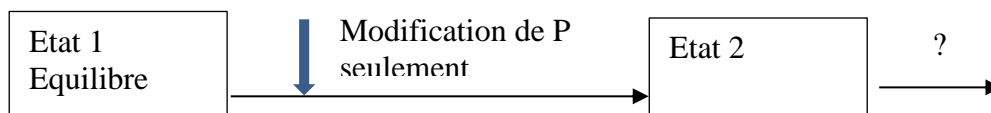
d'un point de vue thermodynamique, la réaction est d'autant plus favorisée que la température est basse.

▪ Aspect cinétique : une diminution de température a pour effet de diminuer la vitesse de la réaction .

La température industrielle (220 à 280°C), pouvant être considérée comme une température élevée, est vraisemblablement liée à un compromis entre thermodynamique et cinétique .

b) Influence de la pression : elle est déterminée à partir de l'évolution du quotient réactionnel .

Si on modifie la pression -uniquement - à partir d'un état d'équilibre selon le schéma



La condition d'évolution à partir de l'état 2 s'écrit $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

$$\text{Or } \Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right) = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right)$$

$$\text{et dans un état quelconque } Q_r = \frac{P(\text{oxyde})\sqrt{P^\circ}}{P(\text{éthylène})\sqrt{P(O_2)}} = \frac{x(\text{oxyde})}{x(\text{éthylène})\sqrt{x(O_2)}} \sqrt{\frac{P^\circ}{P}}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Pour une augmentation de pression $P_2 > P_1$; $\Delta_r G_2 < 0$ et donc l'évolution se fait dans le sens directe ($d\xi > 0$).

La réaction est d'autant plus favorisée que la pression est élevée, ce qui est en accord avec le choix industriel.

On peut ajouter qu'une pression élevée permet d'avoir toutes les espèces à l'état gazeux.

Q23. Pour un cube d'arête a , la surface s'exprime selon $S = 6 * a^2$: la réponse à la question suppose de déterminer l'arête du cube d'argent de 1 g et pour cela on utilise la masse volumique :

Volume du cube = a^3 et également Volume du cube = m / ρ_{Ag}

La masse volumique se déduit de la structure cristalline ; en se plaçant à l'échelle d'une maille

Nombre d'atomes : $\frac{1}{8} * 8 + \frac{1}{2} * 6 = 4$ et $\rho_{Ag} = \frac{4M_{Ag}}{N_A a_{maille}^3}$

Si on suppose que la structure cfc est rigoureusement compacte : $4R_{Ag} = a_{maille}\sqrt{2}$; $a_{maille} = 453$ pm

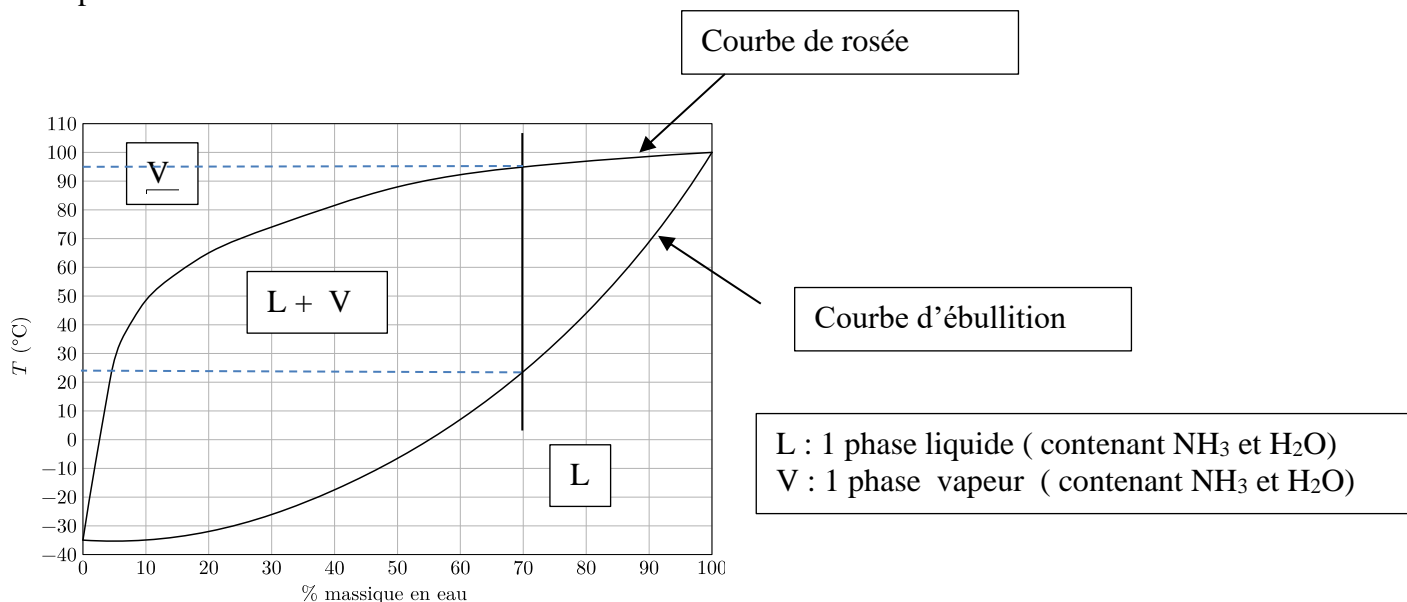
$$\rho_{Ag} = \frac{4M_{Ag}}{N_A (16\sqrt{2} R_{Ag}^3)} = \frac{M_{Ag}}{N_A (4\sqrt{2} R_{Ag}^3)}$$

On en déduit $S = 6 \left(\sqrt[3]{\frac{m}{\rho_{Ag}}} \right)^2 = 6 \left(\frac{m N_A (4\sqrt{2})}{M_{Ag}} \right)^{2/3} R_{Ag}^2$ $S = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

L'argent massif ne peut pas être utilisé comme catalyseur, il faudra au préalable le réduire en solide finement divisé.

Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

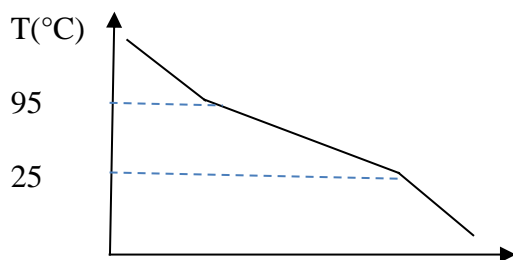
Q24. Pour une bonne lisibilité, on peut reproduire l'allure du diagramme et l'annoter en faisant apparaître les réponses :



La courbe d'ébullition représente les variations de T en fonction de la fraction massique en eau du mélange liquide ou la courbe d'ébullition **permet de déterminer la fraction massique en eau de la phase liquide à T fixée**

La courbe de rosée représente les variations de T en fonction de la fraction massique en eau du mélange vapeur ou la courbe de rosée **permet de déterminer la fraction massique en eau de la phase vapeur à T fixée**.

Q25. La courbe d'analyse thermique est à relier à un déplacement vertical sur le diagramme à l'abscisse $w_{\text{eau}} = 70\%$



Pour le domaine diphasé :

Paramètres extensifs : T, P , 4 fractions massiques $N = 6$

Relations : P fixée ($P = 1 \text{ bar}$), $\mu_l = \mu_g$ pour les deux espèces $\sum w_i = 1$ pour chaque phase $R = 5$

1 degré de liberté

Q26. La masse maximale renvoie à la solubilité : quantité maximale de NH_3 se trouvant en phase liquide, il s'agit de l'abscisse du point se trouvant sur la courbe d'ébullition et d'ordonnée 20°C .

On lit sur le diagramme : % masse en eau = 68, soit : $\frac{m(\text{eau})}{m(\text{eau}) + m(\text{ammoniac})} = 0,68$

On en déduit $\frac{m(\text{ammoniac})}{m(\text{eau})} = \frac{1-0,68}{0,68} = 0,47$

Dans 1000g d'eau on peut dissoudre 470 g d'ammoniac

En se déplaçant sur la courbe d'ébullition selon les températures croissantes, on observe que la fraction massique en eau augmente : la quantité d'ammoniac dissoute diminue.

En d'autres termes la dissolution est défavorisée par une augmentation de température :

La dissolution est exothermique

Unité industrielle de synthèse de l'éthanolamine

Q27. Pour l'eau $\theta = 125^\circ\text{C} < 285^\circ\text{C} = T_{\text{eb}}$: **l'eau est bien liquide**.

Pour l'ammoniac pur, il faut déterminer sa température d'ébullition sous $P = 70 \text{ bars}$.

On considère l'équilibre : $\text{NH}_3(l) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g)$

L'intégration de la relation de Van't Hoff appliquée à cet équilibre conduit, en supposant son enthalpie indépendante de la température, à $\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, avec $K^\circ = \frac{P}{P^\circ}$

Sur le diagramme binaire, on lit la température d'ébullition sous 1 bar (ordonnée du point d'abscisse 0) : -35°C .

On obtient ainsi $\ln(70) - \ln(1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{-35+273} - \frac{1}{T_2} \right)$: **$T_2 = T_{\text{eb}}(70 \text{ bars}) = 410,6 \text{ K}$**

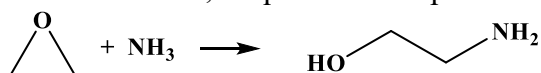
Par conséquent : $\theta = 125^\circ\text{C} < 137^\circ\text{C} = T_{\text{eb}}(\text{NH}_3 \text{ sous } 70 \text{ bars})$: **NH₃ est liquide**

..... On considèrera que si les deux espèces sont liquides, leur mélange est également liquide

.....Plus répondre plus précisément à la question, il faudrait avoir le diagramme binaire à la pression $P = 70 \text{ bars}$ et vérifier alors que le mélange introduit se trouve en dessous de la courbe d'ébullition.

Pour le mélange introduit, la fraction massique en eau peut être évaluée selon $140 \cdot 18 / (140 \cdot 18 + 790 \cdot 17) = 0,16$.

Q28. En respectant la conservation des éléments, l'équation bilan peut s'écrire :



En se basant sur les débits molaires en entrée, il apparaît que l'ammoniac est introduit en large excès par rapport à l'oxyde d'éthylène, ce dernier est donc le réactif limitant. Par ailleurs, le débit molaire en sortie de l'oxyde d'éthylène est pratiquement nul : on peut donc considérer la conversion en éthanolamine est totale.

Q29. La détermination de la température en sortie suppose d'établir un bilan thermique.

En régime permanent, ce bilan s'écrit : $\frac{\delta q}{dt} = \sum F_{iS} h_{iS} - \sum F_{iE} h_{iE}$ en notant F_i le flux molaire de l'espèce i

Pour l'oxyde d'éthylène, réactif limitant, la conservation de la masse conduit à

$$F_{OEe} - rV = F_{OEs} \quad r : \text{Vitesse volumique de la réaction et } V : \text{volume du réacteur}$$

$$\text{Soit } F_{OEe} \simeq rV$$

En introduisant l'enthalpie standard de la réaction et l'approximation sur la capacité thermique du mélange :

$$\frac{\delta q}{dt} = \sum F_{iE} C_{pi} (T_S - T_e) + rV \Delta_r H^\circ$$

$$\frac{\delta q}{dt} = (T_S - T_e) C_{moy} Q_{me} + rV \Delta_r H^\circ = (T_S - T_e) C_{moy} Q_{me} + F_{OEe} \Delta_r H^\circ$$

Le réacteur fonctionnant en mode adiabatique, on obtient finalement :

$$T_S = T_e - \frac{F_{OEe} \Delta_r H^\circ}{C_{moy} Q_{me}}$$

A. N : $T_s = 180^\circ \text{C}$

L'écart de température entre l'entrée et la sortie du réacteur n'est pas négligeable. Pour éviter toute surchauffe, il est préférable d'introduire un système d'évacuation de la chaleur (un serpentin par exemple comme dans l'exercice 4)

Q30. La description du procédé industriel fait référence à un « pug flow reactor » ou réacteur à écoulement piston ; ce type de réacteur fonctionne en régime continu.

Ce type de réacteur conduit généralement à de meilleurs taux de conversion, d'où son intérêt.

Q31. Les expressions demandées supposent un bilan de matière.

1^{er} modèle : RPAC

$$\text{Pour l'oxyde d'éthylène : } F_{OEe} - rV = F_{OEs}$$

$$\text{Avec } r = k [\text{OE}] = k F_{OEs} / Q$$

Q : débit volumique

$$F_{OEs} = F_{OEe} (1 - X_{RPAC})$$

X_{RPAC} : taux de conversion

Et le temps de passage x est défini par $x = \frac{V}{Q}$

$$\text{On en déduit } k (F_{OEs} / Q) V = F_{OEe} X_{RPAC} \quad \text{ou} \quad k F_{OEe} (1 - X_{RPAC}) x = F_{OEe} X_{RPAC}$$

$$X_{RPAC} = \frac{kx}{1 + kx} = \frac{1}{\frac{1}{kx} + 1} = f(x, k)$$

2^{ème} modèle : RP

Le bilan de matière sur une tranche d'épaisseur dz s'écrit $F_{OE}(V) - r dV = F_{OE}(V + dV)$

Soit en utilisant un DL du premier ordre du débit molaire :

$$F_{OE}(V) - r dV = F_{OE}(V) + \frac{dF_{OE}}{dV} dV$$

$$F_{OE}(V) - k \frac{F_{OE}}{Q} dV = F_{OE}(V) + \frac{dF_{OE}}{dV} dV$$

On introduit le temps de passage x_V pour le volume V parcouru de puis l'entrée : $x_V = V / Q$ et $dV = Q dx_V$

$$- k F_{OE} dx_V = dF_{OE}$$

$$- k dx_V = \frac{dF_{OE}}{F_{OE}}$$

A l'abscisse « V » : $\ln F_{OE} - \ln F_{OEe} = -k x_V$ et $F_{OE} = F_{OEe} (1 - X_V)$ soit $\ln(1 - X_V) = -k x_V$
En se plaçant à la sortie du réacteur piston, le taux de conversion vérifie :

$$\ln(1 - X_{RP}) = -k x \quad \text{ou} \quad \boxed{X_{RP} = 1 - \exp(-k x) = g(x, k)}$$

```
import numpy as np
```

```
def f(x:float, k:float) -> float:
    return 1 / (1 + (k * x)**(-1))
```

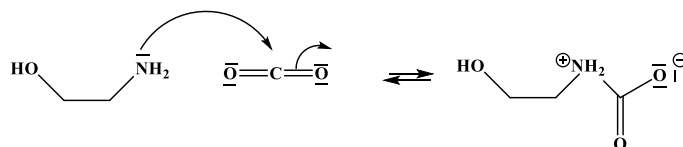
```
def g(x:float, k:float) -> float:
    return 1 - np.exp(-k * x)
```

Q32. On retrouve le résultat classique : le réacteur piston permet d'obtenir un meilleur taux de conversion pour un même temps de passage .

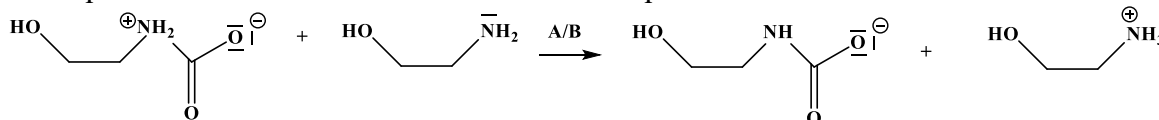
Etude de la capture et du relargage du dioxyde de carbone par les solutions aqueuses basiques.

Suivi par pressiométrie

Q33. La formation du carbamate suppose une réaction d'addition de l'éthanolamine sur le dioxyde de carbone avec formation d'une liaison N- C : l'éthanolamine intervient comme nucléophile azoté et l'atome de carbone du CO_2 constitue un site électrophile :



Le deuxième équivalent d'éthanolamine intervient en tant que base :



Ce mécanisme illustre les propriétés chimiques des amines utilisées en synthèse organique : propriétés nucléophiles et basiques .

Q34. On note n_i la quantité de matière de CO_2 initialement introduite, et n la quantité restante dans le flacon, le pourcentage de CO_2 capté s'exprime selon $\frac{n_i - n}{n_i} = 1 - \frac{n}{n_i}$.

D'autre part dans l'erenmeyer, il y a initialement de l'air, soit n_0 la quantité d'air. Le volume occupé par l'air gazeux peut être évalué à $V = V_{\text{erlen}} - V_{\text{solution}} = 360 - 100 = 260 \text{ mL}$

En assimilant les gaz à des gaz parfaits, les pressions initiale et après réaction dans le flacon vérifie :

$$P_i V = n_0 RT \quad PV = (n_0 + n) RT$$

La quantité initiale de CO₂ vérifie $P_i V_{CO_2} = n_i RT$ $n_i = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

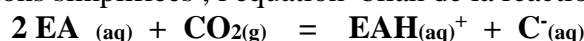
On en déduit : $\frac{P}{P_i} = \frac{n_0+n}{n_0} = 1 + \frac{n}{n_0}$, $\frac{P_i V}{P_i V_{CO_2}} = \frac{n_0}{n_i}$ et $\frac{PV}{P_i V_{CO_2}} = \frac{n_0+n}{n_i}$

$$\frac{n}{n_i} = \frac{PV}{P_i V_{CO_2}} - \frac{n_0}{n_i} = \frac{PV}{P_i V_{CO_2}} - \frac{V}{V_{CO_2}} = \frac{V}{V_{CO_2}} \left(\frac{P}{P_i} - 1 \right)$$

A. N. $\frac{n}{n_i} = 0,116$

Pourcentage de CO₂ capté = 1 - 0,116 = 0,884 ou 88 %

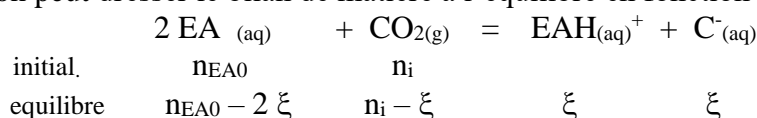
Q35. En introduisant des notations simplifiées, l'équation bilan de la réaction est re écrite sous la forme



Hypothèse : la solution aqueuse est suffisamment diluée pour que l'activité des solutés puisse s'exprimer en fonction des concentrations .

Le quotient réactionnel s'exprime alors par définition selon : $Q_r = \frac{[\text{EAH}^+][\text{C}^-]}{[\text{EA}]^2 P_{CO_2}} \frac{P^\circ}{P_{CO_2}}$

Par ailleurs on peut dresser le bilan de matière à l'équilibre en fonction de l'avancement de réaction ξ :



Soit $[\text{EAH}^+] = [\text{C}^-] = \frac{\xi}{V_{sol}}$, $[\text{EA}] = \frac{\xi}{V_{sol}} = n_i - \xi = n$ et $P_{CO_2} V = n RT$

Ainsi $\xi = (1 - 0,116) n_i \simeq 0,88 n_i = 2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$[\text{EAH}^+] = [\text{C}^-] = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ $P_{CO_2} =$

et $Q_{req} =$

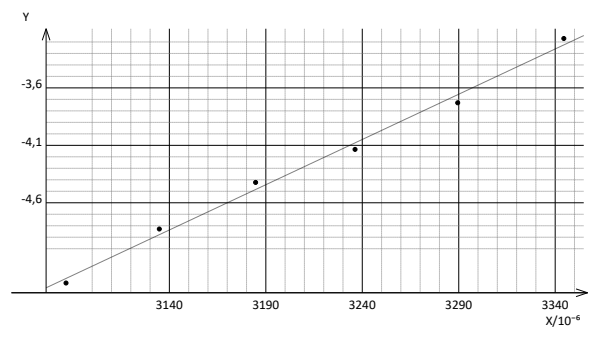
Q36. L'évolution de Q_{req} en fonction de la température renvoie à la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln Q_{req}}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

En négligeant les variations de $\Delta_r H^\circ$ dans l'intervalle de températures considérées, par intégration de la relation précédente on obtient par exemple :

$$\ln Q_{req}(T) - \ln Q_{req}(299) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{299} - \frac{1}{T} \right)$$

En d'autres termes : $\ln Q_{req}$ est une fonction affine de $1/T$ et $\Delta_r H^\circ = R \cdot \text{coefficient directeur}$

Données				Graphe LnQ en fonction de 1/T	Modélisation affine
t	Q	X = 1/T	Y = LnQ		Ecart-type sur $Y=69,08 \cdot 10^{-3}$ Intervalle de confiance à 95% $a=(7,9 \pm 0,9)10^3$ $b=(-29,6 \pm 2,9)$
26,00	0,0420	0,003344	-3,170		
31,00	0,0240	0,003289	-3,730		
36,00	0,0160	0,003236	-4,135		
41,00	0,0120	0,003185	-4,423		
46,00	0,0080	0,003135	-4,828		
51,00	0,0050	0,003086	-5,298		

Le modèle est vérifié et $\Delta_r H^\circ = -65,7 \approx -66 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique .

Q37. Pour évaluer la dérivée en un point , on l'identifie au taux d'accroissement

```
def derive(V:list, pH:list) -> (list, list):
    derivee = [(pH[1] - pH[0]) / (V[1] - V[0])]
    l = len(pH)
    for i in range(1, l-1):
        derivee.append((pH[i+1] - pH[i-1]) / (V[i+1] - V[i-1]))
    derivee.append((pH[l-1] - pH[l-2]) / (V[l-1] - V[l-2]))
    return (V, derivee)

def volequiv(V:list, dpH:list) -> float:
    imin, min = 0, dpH[0]
    for i in range(1, len(dpH)):
        if dpH[i] < min:
            imin, min = i, dpH[i]
    return V[imin]
```

Q38.

Pour la solution de soude ,

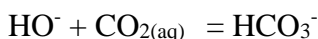
- le premier titrage est basé sur la réaction d'équation bilan : $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

- le deuxième titrage est celui de la solution S_{capture} obtenue par dissolution du CO_2 dans la solution de soude .

► La première question à se poser est celle de la composition de la solution S_{capture}

Conformément à ce qui précède , la quantité de CO_2 introduite est $n_i = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et la solution de soude contient initialement : $n = CV$, de l'ordre de $0,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol}$

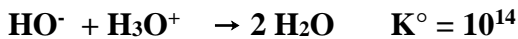
Le CO_2 capturé s'identifie à la quantité de CO_2 ayant été dissout ; pour ce dernier , on peut envisager les réactions



puis $\text{HCO}_3^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, réactions quantitatives .

Ainsi les ions hydroxyde étant introduits en excès, la solution S_{capture} est constituée de CO_3^{2-} et de HO^- avec $n(\text{CO}_3^{2-}) = n(\text{CO}_2)$ et $n(\text{HO}^-) = n - 2n(\text{CO}_2)$.
 $n(\text{CO}_2)$ s'identifie à la quantité de CO_2 capturé

Lors de l'introduction de l'agent titrant dans cette solution, les réactions possibles sont



Q19. Sur la courbe S2, on ne distingue que deux équivalences, la première se situant à un pH de l'ordre de 8 situé dans le domaine de prédominance de HCO_3^- et la deuxième à un pH de l'ordre 4 – 5, situé dans le domaine de prédominance de CO_2 .

Par conséquent, pour la première équivalence, les ions CO_3^{2-} et les ions HO^- contenus dans S_{capture} sont dosés simultanément :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{HO}^-) + n(\text{CO}_3^{2-}) \quad \text{soit} \quad C_{\text{HCl}} V_{e1} = n - 2n(\text{CO}_2) + n(\text{CO}_2) = n - n(\text{CO}_2)$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{HCO}_3^{2-}) \quad \text{soit} \quad C_{\text{HCl}} (V_{e2} - V_{e1}) = n(\text{CO}_2)$$

Remarque : $C_{\text{HCl}} V_{e2} = C_{\text{HCl}} V_{e1} + n(\text{CO}_2) = n$: on retrouve bien que la deuxième équivalence de ce titrage correspond au même volume que le titrage de la soude seule (courbe S1)

Sur la courbe donnant la dérivée pour S2, on détermine $V_{e1} = 7,5 \text{ mL}$ et $V_{e2} = 9,9 \text{ mL}$

$$n(\text{CO}_2) = 0,100 * (9,9 - 7,5) * 10^{-3} = 2,1 * 10^{-4} \text{ mol} : \text{quantité dans l'échantillon dosé de } 2 \text{ mL}$$

Le pourcentage de CO_2 capturé peut alors être évalué selon

$$\frac{10 n(\text{CO}_2)}{n_i} = \frac{2,1}{2,45} = \mathbf{0,88 \text{ ou } 88 \%}$$

Q40. Les courbes de titrage (S_2) et (S_3) obtenues sont à peine distinguables : avant et après chauffage à reflux, la quantité de CO_2 capturée par la solution de soude n'a pratiquement pas varié : il n'y a pas de relargage possible.

Par contre les courbes E2 et E3 sont différentes. Par ailleurs, la courbe E3 tend vers la courbe E1 correspondant à de l'éthanolamine. Ainsi, la quantité de CO_2 présente dans la solution après chauffage à reflux est très faible : dans ce cas il y a bien relargage de CO_2 lors du chauffage.