

Devoir de chimie 3 – à rendre le lundi 24 Novembre

Exercice 1

Le spectre d'absorption du diiode gazeux est représenté en Figure 2.

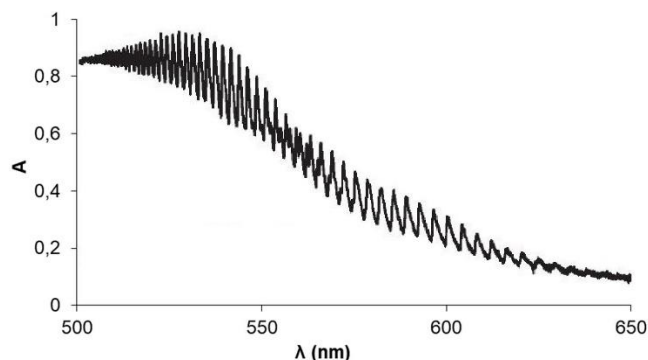


Figure 2 : absorbance du diiode gazeux en fonction de la longueur d'onde, obtenu à 40°C

Q1. Identifier la couleur du diiode gazeux.

En solution dans un solvant apolaire tel que le cyclohexane, le diiode présente la même couleur que sous forme gazeuse. En revanche, lorsqu'il est en solution aqueuse, celui-ci présente une teinte brun orangé. Ce changement de couleur est généralement expliqué par la formation d'un complexe entre le diiode et une base de Lewis, cette base de Lewis étant soit une molécule du solvant (ici, l'eau), soit un des ions iodure I^- ajoutés pour augmenter la solubilité du diiode en solution par formation des ions triiodure, I_3^- . Pour expliquer ce changement de couleur, il est utile de décrire les orbitales moléculaires de la molécule étudiée. On ne s'intéressera ici qu'aux orbitales moléculaires formées par combinaisons linéaires des orbitales de valence s et p des atomes d'iode. Ainsi, pour le diiode, on obtient le diagramme orbitalaire représenté en Figure 3.

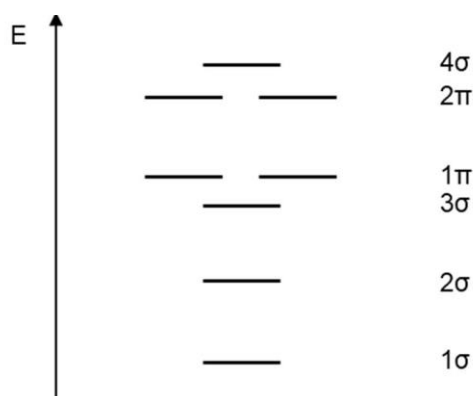


Figure 3 : diagramme d'orbitales moléculaires du diiode

Q2. Justifier pourquoi le diiode est peu soluble dans l'eau alors que les ions triiodure le sont bien plus.

Q3. Expliquer la construction des orbitales moléculaires du diiode ordonnées en figure 3 par un diagramme orbitalaire schématisant les combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes d'iode. Représenter ces orbitales moléculaires.

Q4. Reproduire puis remplir le diagramme d'orbitales moléculaires du diiode dans son état fondamental.

Identifier la transition électronique permettant d'expliquer la couleur observée pour le diiode gazeux ou en solution dans un solvant apolaire en indiquant les orbitales moléculaires mises en jeu.

Intéressons-nous maintenant aux orbitales atomiques des ions triiodure. Elles peuvent être obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'un ion iodure I^- et de celles de la paire $I \cdots \cdots I$.

Dans un premier temps, il s'agit donc de construire les orbitales moléculaires de la paire $I \cdots \cdots I$, celles-ci ayant été extrapolées à l'aide de la construction d'un diagramme de Walsh à partir du diagramme orbitalaire du diiode. En effet, ce type de diagramme présenté en Figure 4 permet de montrer l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires d'une molécule lorsqu'elle subit une déformation géométrique, ici, une élévation de la distance entre les deux atomes d'iode du diiode.

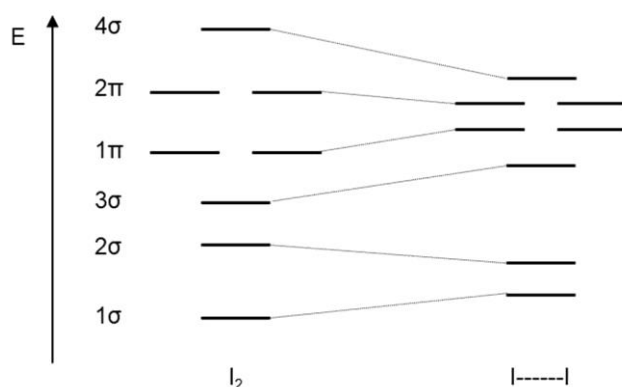
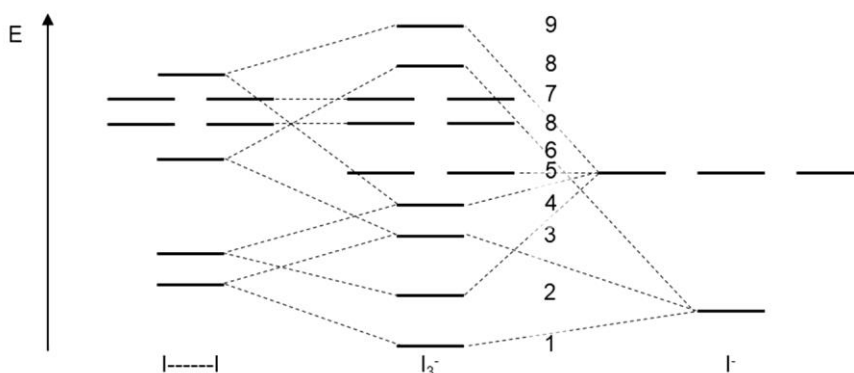


Figure 4 : diagramme de Walsh représentant les orbitales moléculaires de la paire $I \cdots \cdots I$ extrapolées à partir de celles de la molécule de diiode I_2

On peut ensuite obtenir les orbitales moléculaires du triiodure par combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'un ion iodure I^- et de celles de la paire $I \cdots \cdots I$, l'ion iodure étant intercalé entre les deux atomes de la paire $I \cdots \cdots I$ (Figure 5).

Figure 5 : diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion triiodure formées par combinaisons linéaires de celles de la paire $I \cdots \cdots I$ et d'un ion iodure



Q5. Représenter la structure de Lewis d'un ion triiodure.

Q6. Commenter le choix de la fragmentation proposée. Quelle autre fragmentation aurait pu être envisagée ? Préciser les orbitales de fragment associées.

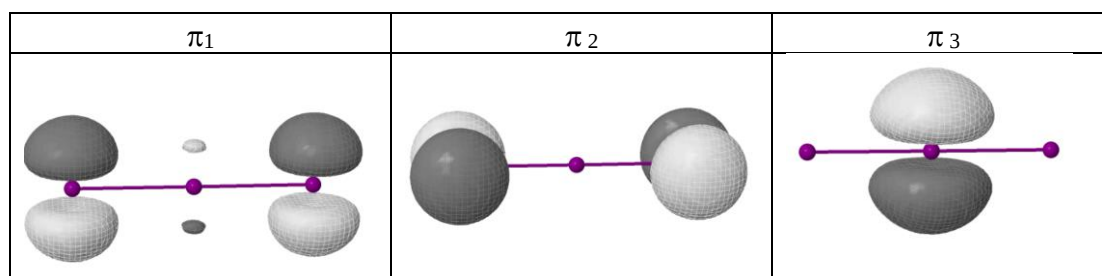
Q7. Justifier l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires des trois niveaux d'énergie les plus élevés (1π , 2π et 4σ) dans le diagramme de Walsh (Figure 4).

Q8. Prévoir les interactions possibles entre les orbitales de l'ion iodure I^- et de la paire $I \cdots \cdots I$ qui conduiront aux orbitales moléculaires de symétrie σ de l'ion triiodure. Le diagramme de la figure 5 est-il

conforme à ces prévisions ?

Attribuer un numéro (figure 5) aux 2 orbitales σ les plus hautes en énergie et les représenter .

Q9. Déterminer le nombre d'orbitales moléculaires de type π pouvant être construites pour l'ion triiodure .
3 de ces orbitales sont représentées ci-dessous :



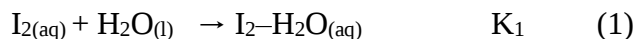
Indiquer pour chacune d'elle son caractère liant , non liant ou anti liant et préciser les orbitales de fragment dont elles sont issues après examen des interactions possibles .

Leur attribuer un numéro (figure 5) .

Q10. Reproduire puis remplir les orbitales moléculaires de l'ion triiodure dans son état fondamental.
Identifier les transitions électroniques responsables de la couleur observée pour l'ion triiodure en solution aqueuse. Conclure.

Constante de complexation

Le diiode est peu soluble dans l'eau sous forme moléculaire alors qu'en revanche, il y est bien plus soluble lorsqu'il est complexé à un ion iodure I^- , formant ainsi l'ion triiodure I_3^- . Il a néanmoins été observé que les molécules de diiode pouvaient former un complexe avec des molécules d'eau (noté I_2-H_2O) et nous allons nous intéresser ici à une méthode de détermination de la constante de formation K_1 de ce complexe :



Dans la suite de cette partie, toutes les expériences ont été menées à 25°C. Le travail présenté ici est adapté de celui publié par Hirsch *et al.* Dans leur article, les auteurs expliquent avoir étudié la complexation de diiode en solution aqueuse avec un éther-couronne, l'éther 18 couronne-6 (représenté en Figure 6), noté **L** par la suite.

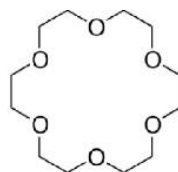
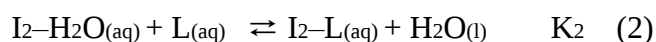


Figure 6 : représentation topologique de l'éther 18-couronne-6

Les auteurs étudient ainsi l'équilibre suivant :



Les molécules d'éther-couronne **L** seules en solution aqueuse n'absorbant pas aux longueurs d'onde étudiées ici, les spectres de la Figure 7 ont permis aux auteurs de montrer la formation de complexes entre le diiode et **L** en solution aqueuse.

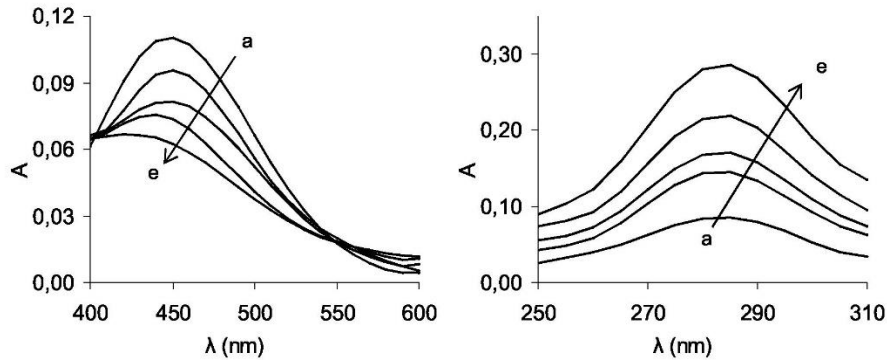


Figure 7 : spectres d'absorption de solutions aqueuses contenant $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de diiode et une concentration variable en éther-couronne L (voir Tableau 2),
gauche : mesures effectuées dans le domaine visible, droite : mesures effectuées dans le domaine ultra-violet

	a	b	c	d	e
visible	0	0,048	0,18	0,31	∞
ultra-violet	0	0,037	0,078	0,17	∞

Tableau 2 : concentrations en éther-couronne L (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) adjoint à une solution à $2,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en diiode pour une étude dans chaque gamme de longueurs d'onde (visible et ultra-violet). Dans le cas des échantillons e, on considèrera que le diiode est présent uniquement sous la forme de complexe avec L, $\text{I}_2\text{-L}$

Hirsch *et al.* ont proposé d'utiliser la formule suivante (*) pour calculer la constante K_2 de formation des complexes observés en solution aqueuse selon l'équation de réaction (2) :

$$K_2 = \frac{(A - A_a)C^\circ}{(A_e - A)[L]} \quad (*)$$

où A_x est l'absorbance de l'expérience x, $[L]$ la concentration en éther-couronne L, K_2 la constante associée à la réaction de complexation et $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q11. Démontrer la relation (*). On considèrera l'activité du diiode présent sous forme $\text{I}_{2(\text{aq})}$ négligeable devant l'activité des autres espèces contenant du diiode.

Une analyse de chacune de ces régions du spectre a été réalisée, en traçant $(A_e - A)/(A - A_a)$ en fonction de $C^\circ/[L]$ pour les longueurs d'onde $\lambda_1 = 283 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 450 \text{ nm}$. Les valeurs correspondantes sont représentées en Figure 8.

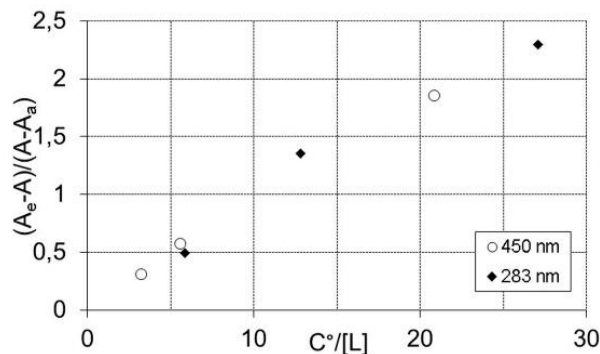
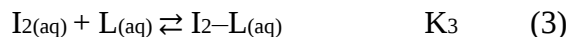


Figure 8 : valeurs de $(A_e - A)/(A - A_a)$ en fonction de $C^\circ/[L]$ à $\lambda_1 = 283 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 450 \text{ nm}$

Q12. Justifier le choix des longueurs d'onde retenues et les valeurs obtenues. Dédurre de la Figure 8 une valeur approchée de K_2 .

Q13. Pour déterminer la constante de formation K_1 de I_2-H_2O , Hirsh *et al.* font appel à un troisième équilibre (3), de constante K_3 :



Afin d'évaluer K_3 , les auteurs se réfèrent à une étude déjà publiée mettant en jeu le même type de mesure mais dans le cyclohexane ($K_3 = 4,9 \pm 0,3$ à $25^\circ C$).

Justifier pourquoi les auteurs ont choisi la valeur déterminée dans le cyclohexane pour estimer K_3 . En déduire une valeur approchée pour K_1 . Commenter.

Les auteurs comparent la valeur de K_2 mesurée avec les constantes de formation de complexes de diiode avec d'autres molécules oxygénées que l'eau (alcools, éther...) en traçant le logarithme décimal de la constante de complexation K_1 en fonction de $1/\lambda_{max}$ où λ_{max} correspond au maximum d'absorbance dans l'ultra-violet du complexe formé avec le diiode. En recueillant divers résultats obtenus Hirsh *et al.* présentent la courbe reproduite en Figure 9.

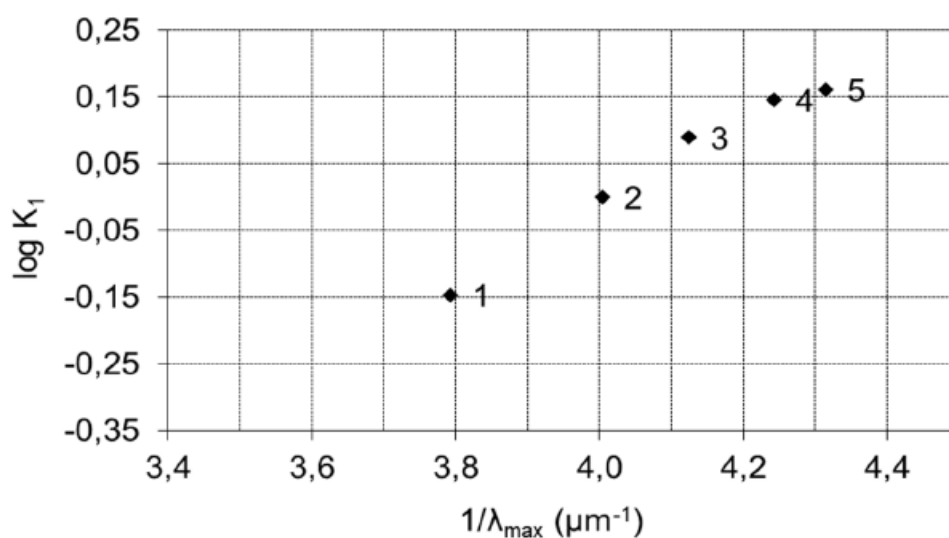
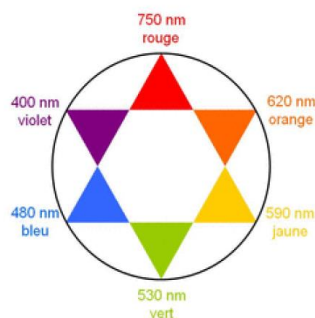


Figure 9 : étude de la corrélation entre constante de complexation et longueur d'onde d'absorption maximale dans l'ultra-violet (1 : méthanol, 2 : *tert*-butanol, 3 : éthanol, 4 : diéthyléther, 5 : dioxane)

Q14. Établir si la valeur déterminée pour l'eau corrobore la corrélation proposée.

Données : Cercle chromatique



Exercice 2 : Étude cinétique d'une substitution nucléophile catalysée par la 2-hydroxypyridine

La réaction étudiée est la substitution nucléophile aromatique du fluor par la pipéridine, notée Pip, sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile 3 dans le chloroforme à 25 °C. L'équation modélisant la substitution est donnée figure 7.

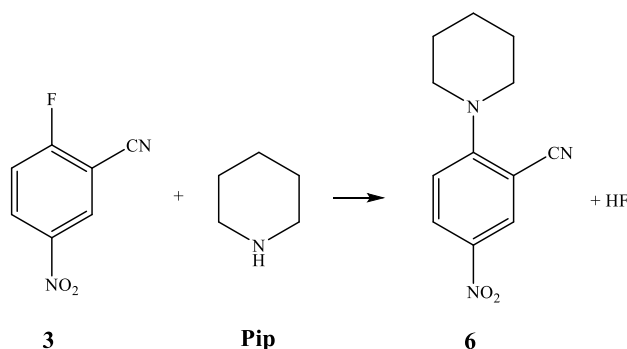


Figure 7 Substitution du fluor par la pipéridine

Cette réaction de substitution procède d'un mécanisme d'addition-élimination. Deux mécanismes compétitifs entrent simultanément en jeu: le premier (mécanisme A, figure 8) ne fait pas intervenir le catalyseur HP, contrairement au second (mécanisme B, figure 9). Les constantes de vitesses k_i correspondent aux différents actes élémentaires dont les molécularités sont indiquées. IR représente un intermédiaire réactionnel.

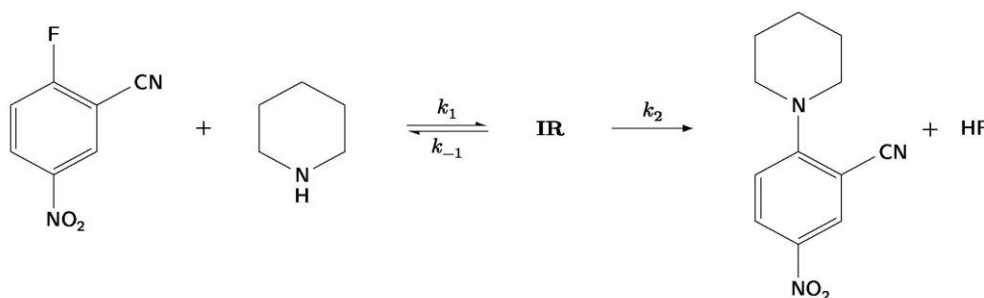


Figure 8 Mécanisme A

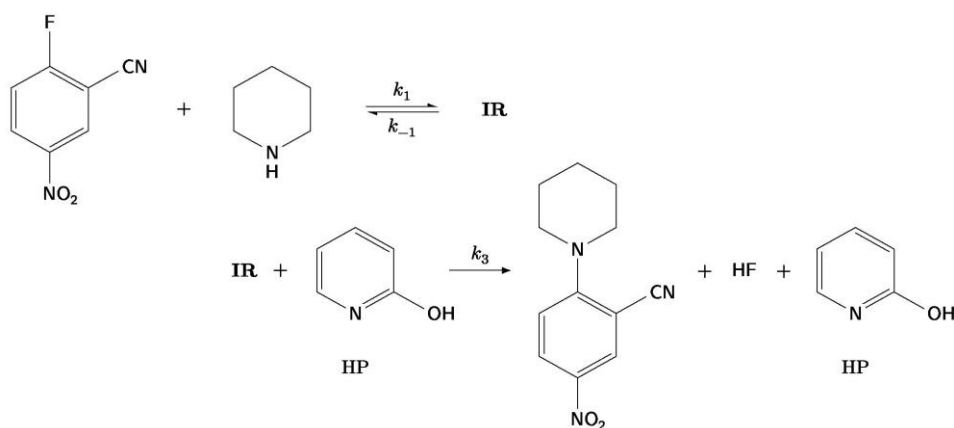


Figure 9 Mécanisme B

Q22. Proposer une structure pour l'intermédiaire réactionnel IR, commun aux deux mécanismes et obtenu par addition nucléophile de la pipéridine Pip sur le 2-fluoro-5-nitrobenzonitrile 3. Expliquer pourquoi les substituants CN et NO favorisent cette addition: on pourra écrire quelques formules limites explicites de cet intermédiaire pour argumenter.

Q23. Montrer que, moyennant certaines hypothèses, la vitesse de cette réaction s'exprime sous la forme $v = k_{app} [3] [Pip]$. On appliquera notamment l'approximation de l'état quasi stationnaire à l'intermédiaire IR pour les deux mécanismes et on exprimera k_{app} en fonction des constantes de vitesse et de [HP], la concentration en catalyseur bifonctionnel HP.

Q24. Montrer que, selon les valeurs du rapport $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[HP]}$, le catalyseur HP est efficace ou pas.

Expliquer comment le tracé du graphe $k_{app} = f([HP])$ permet d'accéder à l'efficacité du catalyseur, c'est-à-dire au rapport k_3/k_2 .

Le suivi cinétique de cette substitution nucléophile aromatique s'effectue par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 370 nm où seul le produit 6 absorbe. On mélange, dans une cuve d'un spectrophotomètre thermostaté à 25 °C, 1 mL de la solution chloroformée de Pip à la concentration $[Pip]_0 = 4,8 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, une quantité de HP variable puis on ajoute 1 mL de la solution chloroformée de 3 à $2,67 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ en déclenchant le chronomètre. On relève les valeurs d'absorbance A du mélange toutes les 30 secondes pendant une heure. On obtient alors le graphe de la figure 10 représentant l'évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 370 nm.

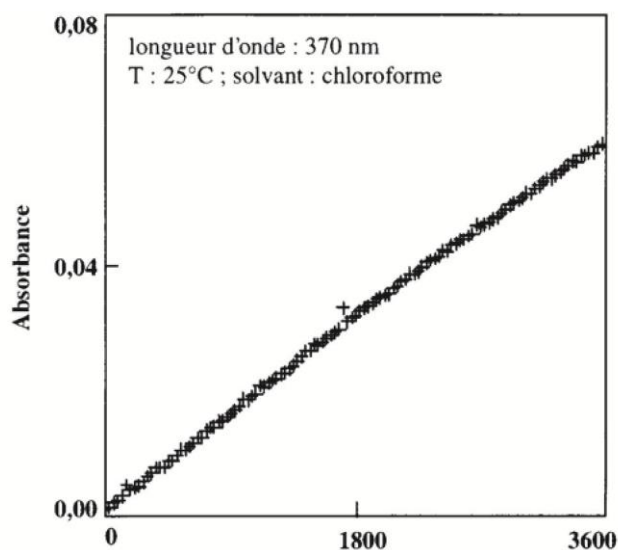


Figure 10 Évolution temporelle de l'absorbance du mélange à 370 nm et 25 °C

Q26. Montrer qu'en début de réaction, les modèles mécanistiques prévoient l'expression de l'évolution temporelle de l'absorbance suivante: $A = k_{app} [Pip]_0 A_{fin} t$

Q27. Cette étude expérimentale permet-elle de valider la loi de vitesse établie précédemment ?

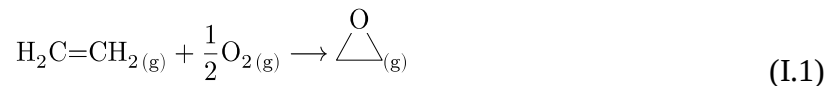
Q28. Conclure sur l'efficacité du catalyseur bifonctionnel HP dans cette substitution.

Exercice 3 : Unité industrielle de synthèse de l'éthanolamine

La synthèse industrielle de l'éthanolamine est réalisée en réacteur ouvert, alimenté d'une part par de l'oxyde d'éthylène et d'autre part par un mélange eau-ammoniac. Dans cette sous-partie sont abordées successivement la synthèse de l'oxyde d'éthylène, la dissolution de l'ammoniac dans l'eau puis l'étude de l'unité de synthèse de l'éthanolamine.

Synthèse de l'oxyde d'éthylène

Plus de 20 millions de tonnes d'oxyde d'éthylène sont synthétisées annuellement à partir d'éthylène partiellement oxydé par le dioxygène à une température comprise entre 220 et 280 °C et sous une pression de 1 à 3 MPa. En France, seule l'entreprise Ineos Chemicals Lavera produit de l'oxyde d'éthylène avec une capacité de production de 220 000 tonnes par an. La synthèse est modélisée par la réaction d'équation :



Les deux réactifs doivent avoir une pureté d'au moins 99,5% et un catalyseur solide à base d'argent dispersé sur de l'alumine alpha poreuse est nécessaire.

Q 1. Justifier la valeur de l'enthalpie standard de formation de $\text{O}_{2(g)}$.

Q 2. En s'appuyant sur une étude thermodynamique précise, commenter les conditions industrielles de température et de pression mise en place lors de la synthèse de l'oxyde d'éthylène. (La justification par l'utilisation de lois de modération ne sera pas acceptée.)

Un métal extrêmement divisé est nécessaire. La surface spécifique du catalyseur est de l'ordre de 10 m² par gramme.

Q 3. Sachant que l'argent cristallise en réseau cubique faces centrées, déterminer la valeur de la surface d'un cube d'argent pur de masse 1 gramme. Commenter.

Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

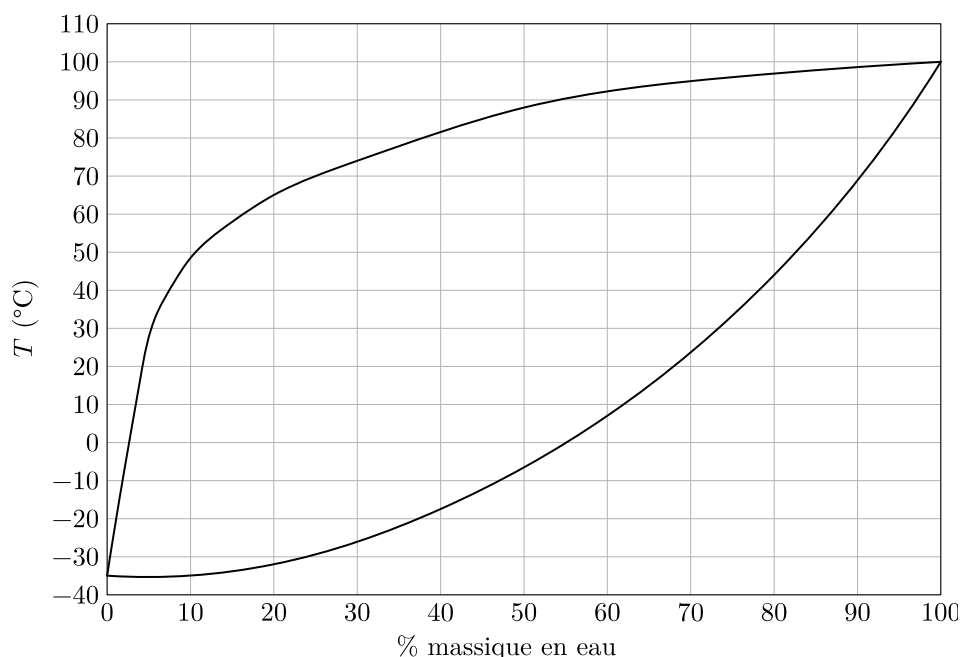


Figure 2 Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar

Il ne sera pas tenu compte des propriétés basiques de l'ammoniac.

Q 4. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir.

Q 5. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.

Q 6. Déterminer la masse maximale d'ammoniac pouvant être dissoute dans 1000 g d'eau à 20 °C sous une pression de 1 bar. Justifier, à partir de l'allure du diagramme binaire, si cette dissolution est endothermique ou exothermique.

Unité industrielle de synthèse de l'éthanolamine

La synthèse de l'éthanolamine est effectuée sous une pression totale de 70 bars dans un réacteur continu dans lequel le mélange est un liquide homogène (figure 3). Les températures et débits d'entrée et de sortie sont précisés dans le tableau 1.

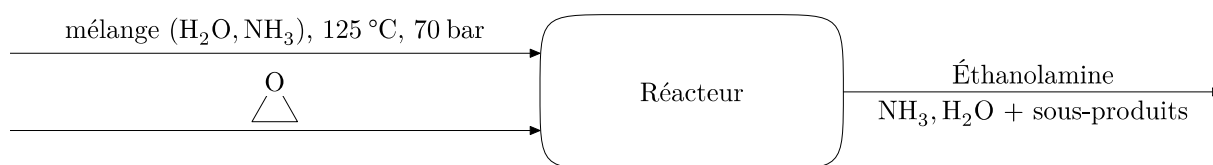


Figure 3

La température d'ébullition de l'eau sous une pression de 70 bar vaut 285 °C. L'enthalpie standard de vaporisation de $\text{NH}_{3(l)}$ vaut, à 298 K, $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q 7. En précisant les hypothèses faites, montrer que le mélange eau-ammoniac qui alimente le réacteur est bien liquide dans les conditions de la synthèse.

Q 8. Préciser l'équation de réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu dans le réacteur. Déterminer si la transformation mise en jeu dans le réacteur est totale ou non.

	Entrée	Sortie
Température	125	—
Débit massique ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	20 000	20 000
Débit en quantité de matière en NH_3 ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	790	690
Débit en quantité de matière en H_2O ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	140	140
Débit en quantité de matière en oxyde d'éthylène	100	≈ 0
Débit en quantité de matière en éthanolamine ($\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$)	0	≈ 100

Tableau 1 Caractéristique du réacteur [7]

On peut, en première approximation, considérer la capacité thermique moyenne du mélange constante égale à $C_{\text{moy}} \approx 5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. L'évolution du système au sein du réacteur est adiabatique et le régime est permanent. L'enthalpie standard de réaction est $-55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q 9. Déterminer la valeur de la température de sortie du réacteur. Commenter.

☞ Question à traiter après la fin du cours sur les réacteurs et pas pour le devoir. On détermine $t = 180^\circ\text{C}$

« The objective of this project is to design the most efficient and most versatile¹ system of reactors for a plant converting ammonia and ethylene oxide into ethanolamines. The three ethanolamines produced in this process are monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), and triethanolamine (TEA). Of these three products, MEA generally produces the highest profit margin. The reactions that take place are all very fast. Thus, the reactor size does not need to be very big. This system features one stainless steel² plug flow reactor³, three

¹ versatile : polyvalent

² stainless steel : acier inoxydable

³ plug flow reactor : réacteur à écoulement piston

meters long and thirty centimeters in diameter, to give the most efficient reaction for the space in the reactor. We have to ensure that all of the ethylene oxide reacted. Any ethylene oxide left in the system after the reaction would react with something else downstream and increase corrosion and cause pressure differentials in the downstream processes that would be very damaging to that equipment. In general, the residence time⁴ of this reactor, based on a goal of 100 million pounds of ethanolamines per year, will be about thirty seconds. If only MEA is desired, the residence time can be reduced since MEA forms most quickly of all the potential products. This could also allow for more ammonia to flow through the reactor, increasing the ammonia/ethylene oxide ratio and thus the percentage of MEA formed. » (d'après [7]).

Q 10. Identifier si le procédé de synthèse de l'éthanolamine est un procédé continu ou discontinu et nommer le type de modélisation du réacteur utilisé et les raisons de ce choix.

Pour comparer l'efficacité de deux modèles de réacteurs, un réacteur modélisé en écoulement piston et un réacteur modélisé parfaitement agité (RPAC), le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène est déterminé en fonction du temps de passage x . Le taux de conversion est noté $f(x)$ pour le modèle RPAC et $g(x)$ pour le modèle piston.

Les hypothèses suivantes sont supposées vérifiées pour chaque réacteur :

- la réaction est d'ordre apparent 1 par rapport à l'époxyde ;
- la température est constante dans chacun des réacteurs ;
- à cette température, la constante de vitesse apparente est égale à $k = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Q 11. Établir les expressions des taux de conversion de l'oxyde d'éthylène en fonction de la constante de vitesse apparente k et du temps de passage x , dans les deux modèles de réacteur. Écrire alors les deux fonctions Python **f** et **g** d'entête

```
def f(x:float, k:float) -> float:
def g(x:float, k:float) -> float:
```

qui calculent le taux de conversion de l'oxyde d'éthylène pour le temps de passage x et la constante de vitesse k , respectivement pour un réacteur RPAC et un réacteur en écoulement piston.

En utilisant ces deux fonctions, un programme Python permet de visualiser l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de passage pour une constante de vitesse donnée. Le graphe obtenu lors de la mise en œuvre de ce programme est fourni en figure 4.

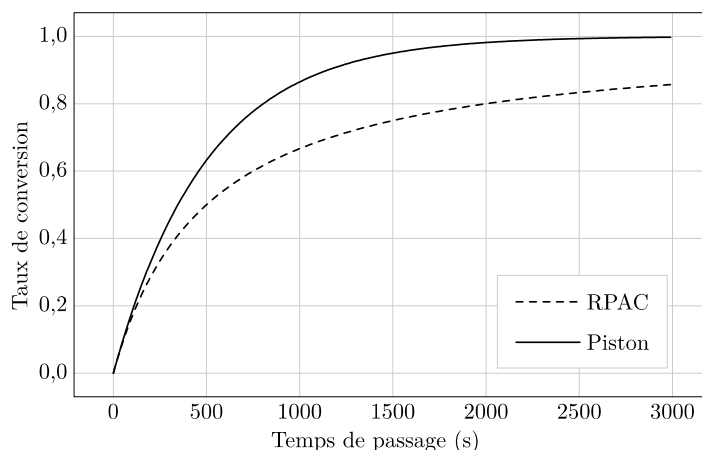


Figure 4 Taux de conversion en oxyde d'éthylène en fonction du temps de passage

Q 12. Comparer l'efficacité des deux modèles de réacteurs.

⁴ residence time : temps de passage (en fait temps de résidence)

Données

Constantes physiques

Constante d'Avogadro	$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constantes d'acidité à 298 K

	$\text{NH}_4^+ (\text{aq}) / \text{NH}_3 (\text{aq})$	$\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$	$\text{HCO}_3^- (\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$
$\text{p}K_A$	9,2	6,2	10,3

Masses molaires atomique et moléculaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Éthanolamine	Argent	Eau	Ammoniac	Oxyde d'éthylène	Dioxyde de carbone
61	108	18	17	44	44

Informations diverses

- L'éthanolamine est liquide à température ambiante, sa densité est de 1,02.
- Le rayon atomique de l'argent vaut 160 pm.

Enthalpies standard de formation à 298 K

	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	 (g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	50	0	-50