

Exercice 1 : couleurs du diode

Q1. La couleur observée est la couleur complémentaire de celle correspondant au maximum d'absorption , couleurs diamétralement opposées sur le cercle chromatique .

Avec $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$, couleur observée : violet

Q2. L'eau est une molécule polaire , le diode est une molécule apolaire .

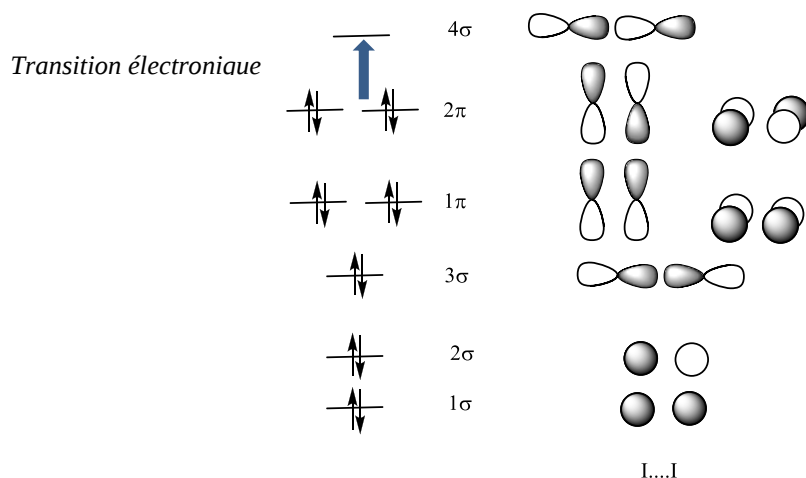
Les ions triiodure , espèces chargées , peuvent donner lieu à des interactions ions -dipôle avec l'eau , interactions attractives plutôt fortes , d'où la solubilité observée .

Q3. Il s'agit ici de rappeler les conditions d'interaction des orbitales : recouvrement non nul et écart d'énergie faible .

Le diagramme proposé montre qu'il n'y a pas d'interaction s- p .

Aussi , les orbitales moléculaires de I_2 résulte des interactions entre orbitales atomiques identiques .

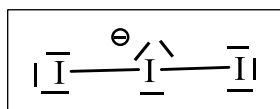
En adoptant pour les orbitales 5s et 5p une représentation analogue à celles des 2s et 2p , on obtient les représentations suivantes



Q4. L'iode est un élément halogène : il a 7 électrons de valence . On compte donc 14 électrons à répartir sur les OM : voir ci-dessus .

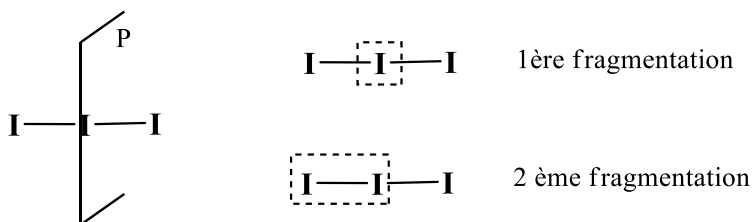
La transition électronique envisageable est celle entre la HO et la BV , c'est-à-dire ici une transition de l'orbitale moléculaire 2π vers l'orbitale moléculaire 4σ

Q5. Pour l'ion iodure on compte $3 \times 7 = 21$ électrons de valence , soit 11 doublets à répartir en respectant les règles de stabilité :



Q6. La fragmentation choisie permet de conserver les éléments de symétrie de l'ion triiodure , en particulier le plan médiateur . Ce plan est également un plan de symétrie des deux fragments $\text{I} \cdots \text{I}$ et I^- .

L'autre fragmentation est $I..I$ et I^- : pour ces deux fragments le plan médiateur n'est pas un élément de symétrie :



Pour la deuxième fragmentation, les orbitales de fragment auraient été les OM de I_2 et les orbitales atomiques de I^- .

Q7. Pour la paire $I.....I$, le recouvrement entre orbitales atomiques est plus faible que pour le diode. Les orbitales 1π sont liantes, leur stabilisation par rapport aux orbitales atomiques dont elles sont issues est d'autant plus importante que le recouvrement est fort. Ainsi lors du passage de I_2 à $I.....I$, on observera une diminution de la stabilisation par rapport aux OA, ce qui revient à augmenter leur niveau d'énergie.

Les orbitales 2π et 4σ sont anti liantes, la déstabilisation par rapport aux OA dont elles sont issues diminue avec le recouvrement. Par conséquent, lors du passage de I_2 à $I.....I$, on observera une diminution de la déstabilisation par rapport aux OA, ce qui revient à diminuer leur niveau d'énergie.

Enfin un recouvrement de type σ est plus fort qu'un recouvrement de type p ; ce qui permet d'interpréter que l'évolution énergétique de 1π et 2π est moins marquée que celle de 4σ .

Q8. Seules les orbitales de fragment de symétrie σ peuvent conduire à des OM de cette symétrie. Aussi faut-il considérer les interactions entre les orbitales (s et p_z) de l'ion iodure et les orbitales 1σ , 2σ , 3σ , 4σ de la paire $I.....I$.

Si on considère le plan médiateur P , l'analyse des propriétés de symétrie pour toutes ces orbitales conduit aux résultats suivants :

	s	p_z	1σ	2σ	3σ	4σ
Propriété de symétrie par rapport à P	S	A	S	A	S	A

S : symétrique

A : antisymétrique

On en déduit que l'on doit considérer 2 interactions à 3 orbitales

1ère interaction entre s , 1σ et 3σ 2ème interaction entre p_z , 2σ et 4σ

Ces 2 interactions à 3 orbitales sont bien confirmées par les orbitales 3 et 4

Orbitales de fragment pouvant interagir	OM de l'ion triiodure Figure 5	
s , 1σ et 3σ	11 Contribution négligeable de 1σ	
	3	
	1 Contribution négligeable de 3σ	
p_z , 2σ et 4σ	12 contribution négligeable de 2σ	

	4	
	2 contribution négligeable de 4σ	

Les deux orbitales σ de plus haute énergie correspondent aux orbitales 11 et 12 ; ce sont des orbitales qui résultent d'un recouvrement en opposition de phase des orbitales de fragment.

Q9.. Les orbitales de symétrie π résultent des interactions entre orbitales p_x , p_y de l'ion iodure et des orbitales 1p et 2p de I.....I.

L'analyse des propriétés de symétrie par rapport au plan P conduit à :

	p_x	p_y	1π	2π
Propriété de symétrie par rapport à P	S	S	S	A

Cette analyse montre que les orbitales 2π ne peuvent pas interagir avec les autres orbitales ; elles seront non liantes .

Par ailleurs , pour les autres interactions , l'analyse qualitative des recouvrements montre que l'on ne peut finalement envisager que des interactions entre une orbitale atomique p et orbitale de fragment 1π :



En conclusion , on n'a que deux interactions : $p_x - 1\pi_x$ et $p_y - 1\pi_y$

On ne retrouve pas ces interactions sur le diagramme de la figure 5 , on peut interpréter par un écart d'énergie trop grand . Cependant l'orbitale π_1 représentée confirme bien l'interaction $p_y - 1\pi_y$.

π_1	π_2	π_3
Anti Liante Numéro :	Non liante Numéro : 9 ou 10	Non liante Numéro : 5 ou 6

Q10. Les 22 électrons de valence de l'ion triiodure se répartissent sur les 11 orbitales les plus basses en énergie .

La HO de l'ion triiodure est l'orbitale 11 , de symétrie σ et anti-liante .

La transition électronique envisageable est la transition entre l'orbitale 11 et l'orbitale 12 , toutes les deux orbitales de type σ antiliante .

En résumé :

	I_2 gazeux	I_3^-
Transition	$\pi^* \rightarrow \sigma^*$	$\sigma^* \rightarrow \sigma^*$

Alors $\Delta E_{12} > \Delta E_{13}$. A partir de $\Delta E = h \nu = hc / \lambda$ soit $\lambda_{12} < \lambda_{13}$

Constante de complexation

Q11. On note C la concentration initiale de diiode $C = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

La conservation de l'élément iode en solution aqueuse s'écrit $[I_{2(aq)}] + [I_2 \cdot H_2O] + [I_2 \cdot L] = C$

En négligeant $[I_{2(aq)}]$, on obtient : $[I_2 \cdot H_2O] + [I_2 \cdot L] \approx C$

Par ailleurs, on constate que le ligand L est introduit en excès quelle que soit l'expérience (concentration nettement supérieure à $C = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$)

Si on se place à une longueur d'onde, les deux complexes absorbent, l'absorbance s'exprime selon

$$A = \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l [I_2 \cdot H_2O] + \epsilon_{I_2 \cdot L} l [I_2 \cdot L]$$

Pour l'expérience a , on n'a que le complexe $I_2 \cdot H_2O$: $A_a = \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l C$

Pour l'expérience e , le ligand L ayant été introduit en large excès, on peut considérer que la réaction est quantitative : le complexe $I_2 \cdot H_2O$ est totalement transformé en $I_2 \cdot L$, soit $[I_2 \cdot L] = C$ et

$$A_e = \epsilon_{I_2 \cdot L} l C$$

$$A_a = \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l C$$

$$A = \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l [I_2 \cdot H_2O] + \epsilon_{I_2 \cdot L} l [I_2 \cdot L]$$

$$A_e = \epsilon_{I_2 \cdot L} l C$$

$$A_a - A = \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l (C - [I_2 \cdot H_2O]) - \epsilon_{I_2 \cdot L} l [I_2 \cdot L] = \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l [I_2 \cdot L] - \epsilon_{I_2 \cdot L} l [I_2 \cdot L]$$

$$A_e - A = \epsilon_{I_2 \cdot L} l (C - [I_2 \cdot L]) - \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l [I_2 \cdot H_2O] = \epsilon_{I_2 \cdot L} l [I_2 \cdot H_2O] - \epsilon_{I_2 \cdot H_2O} l [I_2 \cdot H_2O]$$

$$\text{On en déduit } \frac{A - A_a}{A_e - A} = \frac{[I_2 \cdot L]}{[I_2 \cdot H_2O]}$$

D'autre part, la constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = \frac{[I_2 \cdot L] C^\circ}{[I_2 \cdot H_2O][L]}$ Soit $K^\circ = \frac{A - A_a}{A_e - A} \frac{C^\circ}{[L]}$

Q12 Les longueurs d'onde retenues sont celles associées aux valeurs les plus élevées et donc aussi les valeurs les plus précises de l'absorbance.

On pose $Y = \frac{A_e - A}{A - A_a}$: $K^\circ = \frac{1}{Y} \frac{C^\circ}{[L]}$: la représentation de T en fonction de $C^\circ / [L]$ doit être une droite passant par l'origine et de coefficient directeur $1 / K_2$.

Le graphe est compatible avec ceci ; on en déduit $K_2 \approx 12$.

Q13. Le cyclohexane ne donne pas de complexe avec I_2 , on est sûr d'avoir I_2 et non I_2 complexé.

La réaction (3) peut être décomposée à partir des réactions (1) et (2), on obtient

$$K_1 = K_3 / K_2 \quad \text{A.N.} \quad K_1 = 4,9 / 12 = 0,40$$

Q14. On considère les mesures effectuées dans le domaine ultra violet, la longueur d'onde correspondant au maximum est $\lambda_{\max} = 283 \text{ nm}$.

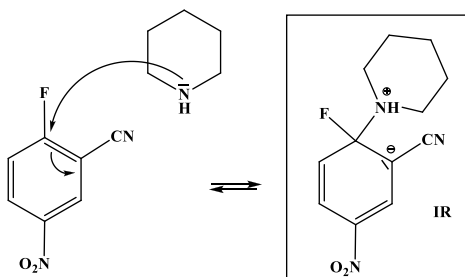
On en déduit $1 / \lambda_{\max} = 3,5 \mu\text{m}^{-1}$,

en reportant sur la courbe de la figure 9, on lit en ordonnée $\log K_1 = -0,35$ soit $K_1 = 0,44$.

Cette valeur est bien compatible avec la précédente.

Exercice 2 : (centrale , PC 2020)

Q22. Conformément aux indications , on envisage l'addition nucléophile de la piperidine sur le composé fluoré :



Remarque : cet IR est stabilisé par les effets -M des groupes -CN et -NO₂

Q23. Soit v la vitesse volumique de la réaction .

Par définition , elle peut s'exprimer selon $v = \frac{d[6]}{dt}$

■ Or d'après le mécanisme A , on a $\frac{d[6]}{dt} = k_2[IR]$

L'application de l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel conduit à $k_1[3][Pip] = (k_{-1} + k_2)[IR]$

D'où $\frac{d[6]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} [3][Pip]$, on introduit $k_{app} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}}$

■ De même , d'après le mécanisme B , $\frac{d[6]}{dt} = k_3[IR][HP]$ et $k_1[3][Pip] = (k_{-1} + k_3[HP])[IR]$

D'où $\frac{d[6]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [HP]}{k_{-1} + k_3 [HP]} k_2 [3][Pip]$, on introduit : $k_{app} = \frac{k_1 k_3 [HP]}{k_{-1} + k_3 [HP]}$

Ces expressions n'ont pas beaucoup d'intérêt : il faut considérer les 2 mécanismes simultanément et pas indépendamment ; on peut regretter la formulation maladroite de l'énoncé ...

En considérant que les deux mécanismes se produisent simultanément , la vitesse de la réaction peut s'exprimer selon

$$v = \frac{d[6]}{dt} = k_2[IR] + k_3[IR][HP]$$

L'application de l'AEQS à IR conduit à $k_1[3][Pip] = (k_{-1} + k_2 + k_3[HP])[IR]$

En reportant l'expression de [IR] dans l'expression de v , il vient :

$$v = \left(\frac{k_2 + k_3[HP]}{k_{-1} + k_2 + k_3[HP]} \right) k_1 [3][Pip] \quad , \text{ on peut poser } \boxed{k_{app} = k_1 \frac{k_2 + k_3[HP]}{k_{-1} + k_2 + k_3[HP]} = k_1 \frac{1}{1 + \frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[HP]}}}$$

Q24. On peut distinguer 2 cas :

$\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[HP]} \ll 1$: $k_{app} \approx k_1$: le catalyseur n'a aucun effet sur la vitesse

$\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[HP]} \gg 1$: $k_{app} = \frac{k_1}{k_{-1}} (k_2 + k_3[HP])$; le catalyseur aura bien un effet .

Q25. On se place dans le cas où le catalyseur a un effet ; k_{app} est une fonction affine de $[HP]$ et l'efficacité peut se déduire des valeurs du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine :

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{\text{coefficient directeur}}{\text{ordonnée à l'origine}}$$

Q26. D'après la loi de Beer Lambert, l'absorbance s'exprime selon $A = \epsilon l [6]$

On pose $C_0 = [3]_0 = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

Les conditions expérimentales utilisées permettent d'appliquer la **dégénérescence d'ordre** :

$$\forall t \quad [pip] \approx [pip]_0$$

Ainsi, d'après le modèle précédent $v = k_{app} [3][pip] = k'_{app} [3]$ avec $k'_{app} = k_{app} [pip]_0$

On en déduit l'équation différentielle vérifiée par la concentration de 3

$$-\frac{d[3]}{dt} = k'_{app} [3]$$

La résolution de cette équation différentielle conduit à $[3] = [3]_0 \exp(-k'_{app} t)$

D'autre part, d'après la stoechiométrie de la réaction $[6] = [3]_0 - [3]$

En conclusion : $A = \epsilon l [3]_0 (1 - \exp(-k'_{app} t))$

En fin de réaction supposée totale $[6]_{fin} = [3]_0$, d'où $A = A_{fin} (1 - \exp(-k'_{app} t))$

Au début de la réaction, un développement limité de l'exponentielle à l'ordre 0 conduit à

$$A \approx A_{fin} (1 - (1 - k'_{app} t))$$

$$A \approx A_{fin} k'_{app} t = A_{fin} k_{app} [pip]_0 t$$

Q27. La figure 10 semble bien indiquer que l'absorbance est une fonction linéaire de t , en accord avec la relation précédente.

Q28. On n'observe pratiquement pas d'évolution pour le coefficient directeur de la droite $A(t)$ lorsque la quantité de HP évolue : k_{app} est indépendante de $[HP]$, HP n'est pas un catalyseur efficace.

Exercice 3 : Centrale, PC, 2023

I.A.1) Synthèse de l'oxyde d'éthylène

Q1. 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.

Q2.

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 :

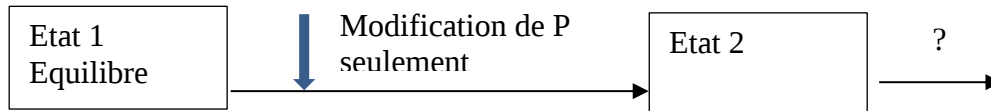
d'un point de vue thermodynamique , la réaction est d'autant plus favorisée que la température est basse .

▪ 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 $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

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

$$\text{et dans un état quelconque } Q_r = \frac{P(\text{oxyde})\sqrt{P^\circ}}{P(\text{éthylène})\sqrt{P(\text{O}_2)}} = \frac{x(\text{oxyde})}{x(\text{éthylène})\sqrt{x(\text{O}_2)}} \sqrt{\frac{P^\circ}{P}}$$

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

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

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 .

Q3. 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 :

$$\text{Volume du cube} = a^3 \text{ et également Volume du cube} = m / \rho_{Ag}$$

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

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

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

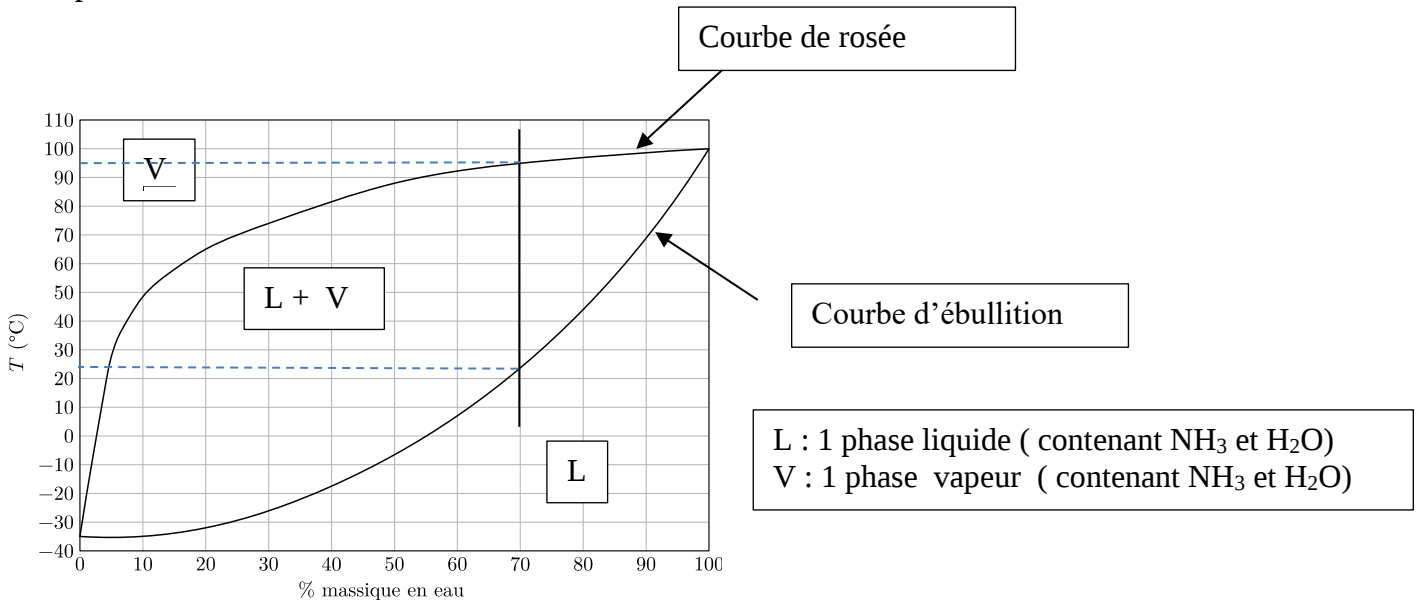
$$\rho_{Ag} = \frac{4M_{Ag}}{N_A (16\sqrt{2} R_{Ag}^3)} = \frac{M_{Ag}}{N_A (4\sqrt{2} R_{Ag}^3)}$$

$$\text{On en déduit } S = 6 \left(\sqrt[3]{\frac{m}{\rho_{Ag}}} \right)^2 = 6 \left(\frac{m N_A (4\sqrt{2})}{M_{Ag}} \right)^{2/3} R_{Ag}^2 \quad \boxed{S = 1,53.10^{-4} \text{ m}^2}$$

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

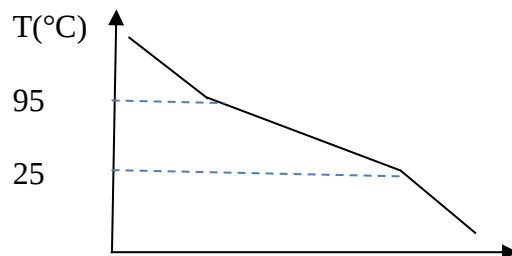
Q4. Pour une bonne lisibilité, on peut reproduire l'allure du diagramme et l'annoter en faisant apparaître les réponses :



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**.

Q5. 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 bar), $\mu_l = \mu_g$ pour les deux espèces $\sum w_i = 1$ pour chaque phase R = 5

1 degré de liberté

Q6. 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 : % massique 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'autre termes la dissolution est défavorisée par une augmentation de température :

La dissolution est exothermique

Unité industrielle de synthèse de l'éthanolamine

Q7. 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 $P = 70$ 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 $\ln(70) - \ln(1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{-35 + 273} - \frac{1}{T_2} \right)$: **$T_2 = T_{\text{eb}} (70 \text{ bars}) = 410,6 \text{ K}$**

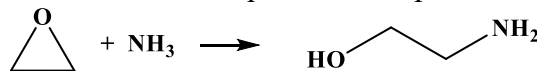
Par conséquent : $\theta = 125^\circ\text{C} < 137^\circ\text{C} = T_{\text{eb}} (\text{NH}_3 \text{ sous } 70 \text{ bars})$: **NH₃ est liquide**

..... 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 $P = 70$ 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 $140 \cdot 18 / (140 \cdot 18 + 790 \cdot 17) = 0,16$.

Q8. 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 .

Q9. La détermination de la température en sortie suppose d'établir un bilan thermique .

En régime permanent , ce bilan s'écrit : $\frac{\delta q}{dt} = \sum F_{i,s} h_{i,s} - \sum F_{i,e} h_{i,e}$ 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

$F_{\text{OE},e} - rV = F_{\text{OE},s}$ r : Vitesse volumique de la réaction et V : volume du réacteur

Soit $F_{\text{OE},e} \simeq rV$

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

$$\frac{\delta q}{dt} = \sum F_{i,e} C_{p,i} (T_s - T_e) + rV \Delta_r H^\circ$$

$$\frac{\delta q}{dt} = (T_s - T_e) C_{\text{moy}} Q_{m,e} + rV \Delta_r H^\circ = (T_s - T_e) C_{\text{moy}} Q_{m,e} + F_{\text{OE},e} \Delta_r H^\circ$$

Le réacteur fonctionnant en mode adiabatique , on obtient finalement :

$$T_s = T_e - \frac{F_{\text{OE},e} \Delta_r H^\circ}{C_{\text{moy}} Q_{m,e}}$$

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 .

Q10 . 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 .

Q11. Les expressions demandées supposent un bilan de matière .

1^{er} modèle : RPAC

Pour l'oxyde d'éthylène : $F_{OE\ e} - rV = F_{OE\ s}$

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

Q : débit volumique

$F_{OE\ s} = F_{OE\ e} (1 - X_{RPAC})$

X_{RPAC} : taux de conversion

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

On en déduit $k (F_{OE\ s} / Q) V = F_{OE\ e} X_{RPAC}$ ou $k F_{OE\ e} (1 - X_{RPAC}) x = F_{OE\ e} X_{RPAC}$

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

2^{ème} modèle : RP

La 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 :

$$\begin{aligned} F_{OE}(V) - r dV &= F_{OE}(V) + \frac{dF_{OE}}{dV} dV \\ F_{OE}(V) - k \frac{F_{OE}}{Q} dV &= F_{OE}(V) + \frac{dF_{OE}}{dV} dV \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} - k F_{OE} dx_V &= \frac{dF_{OE}}{dV} dV \\ - k dx_V &= \frac{dF_{OE}}{F_{OE}} \end{aligned}$$

A l'abscisse « V » : $\ln F_{OE} - \ln F_{OE\ e} = - k x_V$ et $F_{OE} = F_{OE\ e} (1 - X_V)$ soit $\ln(1 - X_V) = - k x_V$

En se plaçant à la sortie du réacteur piston , le taux de conversion vérifie :

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

```
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)
```

Q12. On retrouve le résultat classique : le réacteur piston permet d'obtenir un meilleur taux de conversion pour un même temps de passage .