

Q1) $\Delta_f H^\circ_{O_2(g)} = 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ car $O_2(g)$ est la référence de l'élément oxygène.

Q2) * choix de la température :

$$\begin{aligned} \bullet \Delta_r H^\circ_{I.1} &= -\Delta_f H^\circ_{H_2C=CH_2(g)} - \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ_{O_2(g)} + \Delta_f H^\circ_{\Delta(g)} \\ &= -50 - \frac{1}{2} \times 0 - 50 = -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

or, relation de Van't Hoff $\Rightarrow \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ car $\Delta_r H^\circ < 0$

$\Rightarrow K^\circ(T)$ est décroissante

\Rightarrow intérêt thermodynamique à travailler à basse température

en effet, si $T \Downarrow$: $K^\circ_{\text{perturbation}} > K^\circ_{\text{avant}} = Q_{\text{avant}}$
 hypothèse d'équilibre chimique avant de modifier T

avec $Q_{\text{avant}} = Q_{\text{perturbation}} = cte$ car seul T varie

$$\Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^\circ} < 0$$

à l'instant de la perturbation ($Q_{\text{pert}} < K^\circ_{\text{pert}}$)

or, d'après le critère d'évolution naturelle

$$\Delta_r G d\xi = -T dS_e \leq 0, \text{ on en déduit que } d\xi \geq 0$$

donc Δ évolution dans le sens direct (CQFD).

- d'autre part, du point de vue cinétique, on a intérêt à travailler à haute température (d'après la loi d'Arrhénius $k = A e^{-E_a/RT}$)
- conclusion : $T \approx 250^\circ\text{C}$ résulte d'un compromis entre la thermodynamique et la cinétique.

* choix de la pression:

$$Q_r = \frac{P_{O_2} (P^0)^{1/2}}{P_{C_2H_4} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{\frac{n_{O_2}}{n_{C_2H_4}} \frac{n_{O_2}^{1/2}}{n_{O_2}^{1/2}}}{\frac{n_{C_2H_4}}{n_{O_2}^{1/2}}} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^{1/2}$$

Dalton $P_i = \frac{n_i}{n_{gaz}} P$

donc, si $P \uparrow \Rightarrow Q_r \downarrow \Rightarrow Q_{r, pert} < Q_{r, avant} = K^0$
avec $K^0 = cte$ car $T = cte$

$$\Rightarrow \Delta_r G_{pert} = RT \ln \frac{Q_{r, pert}}{K^0} < 0$$

donc $d\xi \geq 0$ (puisque $\Delta_r G d\xi = -T dS_c \leq 0$)

\Rightarrow sens direct favorisé si P élevé, d'où le choix d'1 pression de 10 à 30 bar

Q3) * On note c la valeur d'1 arête du cube d'argent de masse $m_0 = 1 \text{ g}$. Le côté c est relié à m_0 à travers la masse volumique de l'argent :

$$\rho_{Ag} = \frac{m_0}{V_{cube}} = \frac{m_0}{c^3} \quad (1)$$

* détermination de la masse volumique (pour 1 maille):

$$\rho_{Ag} = \frac{m_{maille}}{V_{maille}} = \frac{Z_{Ag} M_{Ag} / N_A}{a^3}$$

avec $Z_{Ag} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes par maille

$$\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2 R_{Ag} \quad (\text{contact selon la } \frac{1}{2} \text{ diagonale d'1 face du cube})$$

$$\Rightarrow a = 2\sqrt{2} R_{Ag} = 452,5 \text{ pm}$$

$$\Rightarrow \rho_{Ag} = \frac{4 \times 108 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (452,5 \cdot 10^{-12})^3} = 7740 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

* Donc, d'après (1) :

$$c = \left(\frac{m_0}{\rho_{Ag}}\right)^{1/3} = 5,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

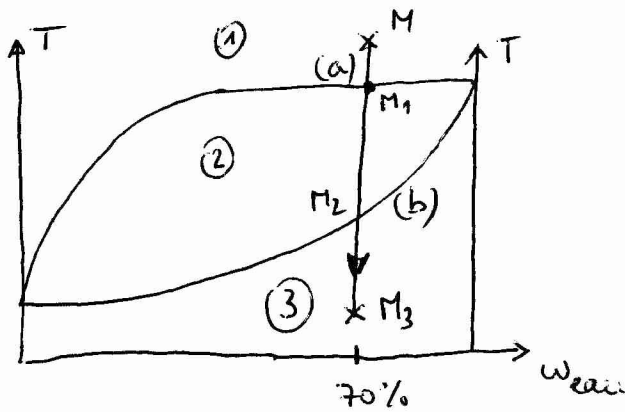
* d'où la surface du cube de côté c (6 faces) :

$$S = 6 \times c^2 = 1,53 \text{ cm}^2$$

soit $S = 1,53 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$

* commentaire : la surface spécifique du catalyseur poreux et dispersé ($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est beaucoup plus grande, ce qui le rend \oplus efficace pour la réaction.

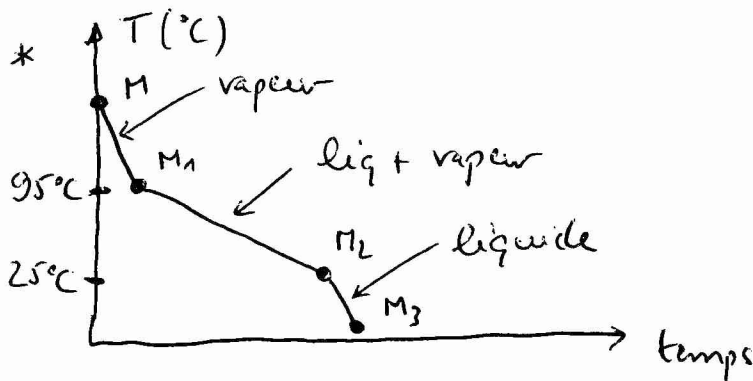
Q4)



- courbe (a) : courbe de rosée qui donne la composition de la vapeur (w_{eau}^v)
- courbe (b) : courbe d'ébullition donne la composition du liquide (w_{eau}^l)

domaine	nb. de phases	nature + composition
①	1	vapeur : $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
②	2	vapeur : $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ liquide : $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
③	1	liquide : $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$

Q5)



* variance (nb. de degrés de liberté pour les paramètres intensifs) pour le système $\{ \underbrace{\text{NH}_3(l), \text{H}_2\text{O}(l)}_{\text{phase liquide}}, \underbrace{\text{NH}_3(g), \text{H}_2\text{O}(g)}_{\text{vapeur}} \}$

$$v = X - Y$$

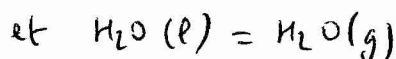
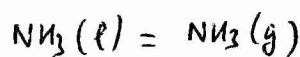
avec $X = 6$ paramètres intensifs ($T, P, x_{\text{eau}}^l, x_{\text{NH}_3}^l, y_{\text{eau}}, y_{\text{NH}_3}$)

et $Y = 4$ relations indépendantes à l'équilibre entre les paramètres intensifs :

$$x_{\text{eau}}^l + x_{\text{NH}_3}^l = 1$$

$$y_{\text{eau}} + y_{\text{NH}_3} = 1$$

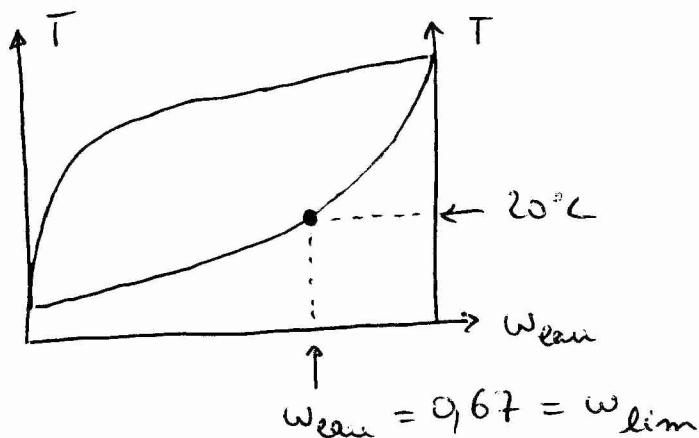
$$K^0 = Q_r^0 \text{ pour 2 réactions :}$$



$\Rightarrow \boxed{v = X - Y = 6 - 4 = 2}$ degrés de liberté. Si on

fixe par exemple T et P , alors tous les autres paramètres intensifs ($x_{\text{eau}}^l, x_{\text{NH}_3}^l, y_{\text{eau}}, y_{\text{NH}_3}$) seront déterminés par les 4 relations à l'équilibre.

Q6) *



\Rightarrow phase liquide homogène à 20°C si $\boxed{w_{\text{eau}} \geq w_{\text{lim}} = 0,67}$

$$\Rightarrow \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{w_{\text{NH}_3}}{w_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1 - w_{\text{eau}}}{w_{\text{eau}}} \leq \frac{1 - w_{\text{lim}}}{w_{\text{lim}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{m_{\text{NH}_3} \leq \frac{1 - w_{\text{lim}}}{w_{\text{lim}}} m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - 0,67}{0,67} \times 1000 \approx 500 \text{ g}}$$

(masse maximale que l'on peut dissoudre)

* thermicité de la réaction de dissolution:



on constate que si $T \uparrow$, $w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{l}} = w_{\text{lim}}$ augmente plus vite que $w_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}$ (courbe de rosée) $\Rightarrow m_{\text{NH}_3}$ dissoute diminue @ vite donc K° diminue si $T \uparrow$

$$\Rightarrow \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0 \quad \text{car } K^\circ(T) \text{ décroissante}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r H^\circ < 0 = \text{réaction exothermique}}$$

Q7) * Composition du mélange eau/NH₃ alimentant le réacteur:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{F_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{F_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} + F_{\text{NH}_3} M_{\text{NH}_3}} = \frac{2520}{2520 + 13430} = 0,16$$

* on cherche à montrer que $T_{\text{éb}}$ de ce mélange sous $P_1 = 70 \text{ bar}$ est supérieure à $T_1 = 125 + 273 = 398 \text{ K}$ (température d'entrée du mélange dans le réacteur).

type : mélange eau/NH₃ sans alicotrope sous $P_1 = 70 \text{ bar}$ avec $T_{\text{vap}}^*(\text{NH}_3) < T_{\text{vap}}^*(\text{H}_2\text{O})$ comme pour le diagramme sous 1 bar

* détermination de $T_{\text{vap}}^*(\text{NH}_3)$ sous $P_1 = 70 \text{ bar}$

pour NH₃ pur : $\text{NH}_3(\text{l}) = \text{NH}_3(\text{g})$ $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
supposée constante

à l'ébullition de NH₃ pur, l'équilibre est atteint :

$$K_{\text{vap}}^\circ(T) = Q_{r, \text{éq}} = \frac{P_{\text{NH}_3}/P^\circ}{a_{\text{NH}_3(\text{l})}} = \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{NH}_3 \text{ pur})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{à } -35^\circ\text{C sous } P^\circ : K_{\text{vap}}^\circ(-35^\circ\text{C}) = \frac{P^\circ}{P^\circ} = 1 \\ \text{à } T_{\text{vap}}^*(\text{NH}_3) \text{ sous } P_1 : K_{\text{vap}}^\circ(T_{\text{vap}}^*) = \frac{P_1}{P^\circ} = 70 \end{cases}$$

$$\text{Van't Hoff} : \frac{d \ln K_{\text{vap}}^\circ}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2}$$

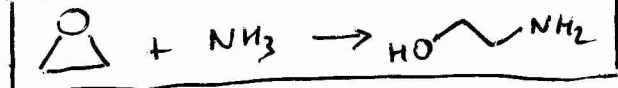
intégration entre $P^0 = 1 \text{ bar}$ et $P_1 = 70 \text{ bar}$:

$$\int_{\ln 1}^{\ln 70} d \ln K_{\text{vap}}^0 = \int_{T_{\text{vap}}^*(P^0) = -35^\circ\text{C} = 238 \text{ K}}^{T_{\text{vap}}^*(P_1)} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{RT^2} dT = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{vap}}^*(P^0)} - \frac{1}{T_{\text{vap}}^*(P_1)} \right)$$

$$\Rightarrow T_{\text{vap}}^*(P_1) = \frac{T_{\text{vap}}^*(P^0)}{1 - \frac{R \cdot T_{\text{vap}}^*(P^0)}{\Delta_{\text{vap}} H^0} \ln 70} = 410 \text{ K}$$

* Conclusion : $T_{\text{vap}}^*(\text{NH}_3) = 137^\circ\text{C}$ et $T_{\text{vap}}^*(\text{H}_2\text{O}) = 285^\circ\text{C}$
 sous 70 bar sont toutes les deux supérieures à
 $T = 125^\circ\text{C}$. Or, pour un mélange $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ sans
 azeotrope : $T_{\text{vap}}^*(\text{NH}_3) < T_{\text{éb}} < T_{\text{vap}}^*(\text{H}_2\text{O})$
 $\Rightarrow T = 125^\circ\text{C} < T_{\text{éb}}$ du mélange, qui est donc
 bien liquide.

Q8) * Equation de réaction :



* réaction quasi-totale car le flux molaire de
 l'oxyde d'éthylène en sortie du réacteur est quasi-nul
 (\triangle réactif limitant).

Q9) * On suppose que le réacteur est modélisable par
 un réacteur parfaitement agité continu (RPAC). En effectuant
 un bilan instantané d'énergie pour le RPAC en régime
 permanent, il vient :

$$0 = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{\text{RPAC}} = \underbrace{\left(\frac{dH}{dt} \right)_E}_{\text{débit d'enthalpie d'entrée} > 0} + \underbrace{\left(\frac{dH}{dt} \right)_S}_{\text{débit d'enthalpie de sortie} < 0} + P_{\text{th}} \quad (*)$$

* évolution adiabatique $\Rightarrow P_{\text{th}} = 0$ (puissance thermique)

* D'autre part : $\left(\frac{dH}{dt}\right)_E = \sum_i H_{m,i}^E \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_E = \sum_i H_{m,i}^E F_{i,E}$
 $H = \sum_i H_{m,i} m_i$

et $\left(\frac{dH}{dt}\right)_S = -\sum_i H_{m,i}^S F_{i,S}$ (car $\left(\frac{dm_i}{dt}\right)_S < 0$)

(*) $\Rightarrow \boxed{0 = \sum_i H_{m,i}^E F_{i,E} - \sum_i H_{m,i}^S F_{i,S}}$ (**)

* lien entre $F_{i,S}$ et $F_{i,E}$: bilan de matière instantané pour le constituant physico-chimique i , en régime permanent :

$$\left(\frac{dm_i}{dt}\right)_{RPAC} = 0 = \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_E + \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_{\text{réaction}} + \left(\frac{dm_i}{dt}\right)_S$$

$$= F_{i,E} + \nu_i \cdot \nu V - F_{i,S}$$

$\Rightarrow \boxed{F_{i,S} = F_{i,E} + \nu_i \cdot \nu V}$ (***)

* En combinant (**) et (***), il vient :

$$0 = \sum_i H_{m,i}^E F_{i,E} - H_{m,i}^S F_{i,E} - \nu_i H_{m,i}^S \cdot \nu V$$

$$= \sum_i F_{i,E} \underbrace{(H_{m,i}^E - H_{m,i}^S)}_{C_{p,m,i} \cdot (T_E - T_S)} - \nu V \underbrace{\sum_i \nu_i H_{m,i}^S}_{\Delta_r H^S \approx \Delta_r H^0}$$

$\Rightarrow (T_S - T_E) \sum_i F_{i,E} C_{p,m,i} = -\nu V \cdot \Delta_r H^0$

$\left(\frac{dC_p}{dt}\right)_E$ flux de capacité thermique entrante

$\Rightarrow \boxed{T_S = T_E - \frac{\nu V \Delta_r H^0}{\left(\frac{dC_p}{dt}\right)_E}}$ (****)

* On le bilan de matière instantané sur le réactif limitant (O_2) donne en régime permanent :

$$\left(\frac{dm_{O_2}}{dt}\right)_{RPAC} = 0 = F_{O_2,E} - rV - F_{O_2,S}$$

$$\Rightarrow \boxed{rV = F_{O_2,E} - F_{O_2,S} \approx F_{O_2,E}} \quad \text{car } F_{O_2,S} \approx 0$$

et $\left(\frac{dC_p}{dt}\right)_E = C_{moy} \frac{dm}{dt} = C_{moy} \cdot D_m$

(****) devient donc :

$$\boxed{T_S = T_E - \frac{F_{O_2,E} \cdot \Delta_r H^0}{C_{moy} \cdot D_m}}$$

A.N : $\boxed{T_S = 125 - \frac{100 \cdot 10^3 \times (-55 \cdot 10^3)}{5 \cdot 10^3 \times 20000} = 180^\circ C}$

élévation de température assez modérée.

Q.10) Le procédé décrit utilise 1 réacteur piston (plug flow reactor), réacteur ouvert continu. Un réacteur piston est en général plus efficace qu'un RPAC, pour un temps de passage identique.

Q.11) * pour le RPAC : bilan de matière instantané pour le réactif limitant oxyde d'éthylène OE :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm_{OE}}{dt}\right)_{RPAC} = 0 &= F_{OE,E} - rV - F_{OE,S} \\ &= Q C_{OE,E} - rV - Q C_{OE,S} \end{aligned}$$

avec $C_{OE,S} = (1 - X_{OE,S}) C_{OE,E} = (1 - f(x)) C_{OE,E}$

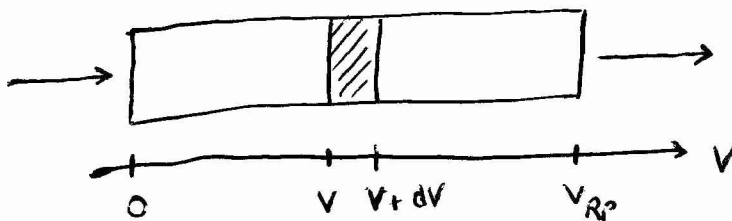
$$\Rightarrow 0 = Q f(x) C_{OE,E} - rV \quad \text{cinétique 1}$$

$$\Rightarrow f(x) = \frac{rV}{Q C_{OE,E}} = x \cdot \frac{r}{C_{OE,E}} \stackrel{\downarrow}{=} x \cdot \frac{k C_{OE,S}}{C_{OE,E}}$$

$$\Rightarrow f(x) = x \cdot \frac{k(1-f(x))c_{O_2,E}}{c_{O_2,E}}$$

$$\Rightarrow \boxed{f(x) = \frac{kx}{1+kx}}$$

* pour le réacteur piston



pour le micro-RPAC de volume dV et situé à l'abscisse V , 1 bilan de matière instantané sur l'oxyde d'éthylène conduit à :

$$\left(\frac{dn_{O_2}}{dt}\right)_{\text{micro-RPAC}} = 0 = \left(\frac{dn_{O_2}}{dt}\right)_V - r_V dV - \left(\frac{dn_{O_2}}{dt}\right)_{V+dV}$$

$$\Rightarrow 0 = F_{O_2,V} - F_{O_2,V+dV} - r_V dV$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 &= Q(c_{O_2,V} - c_{O_2,V+dV}) - k c_{O_2,V} dV \\ &= -Q dc_{O_2,V} - k c_{O_2,V} dV \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \int_{c_{O_2,E}}^{c_{O_2,S}} \frac{dc_{O_2,V}}{c_{O_2,V}} = - \int_{V=0}^{V_{RP}} \frac{k}{Q} dV$$

$$\Rightarrow \ln \frac{c_{O_2,S}}{c_{O_2,E}} = - \frac{k V_{RP}}{Q} = -kx$$

$$\Rightarrow \ln(1-g(x)) = -kx$$

$$\Rightarrow \boxed{g(x) = 1 - e^{-kx}}$$

* fonctions Python :

```
from math import exp
```

```
def f(x, k):
```

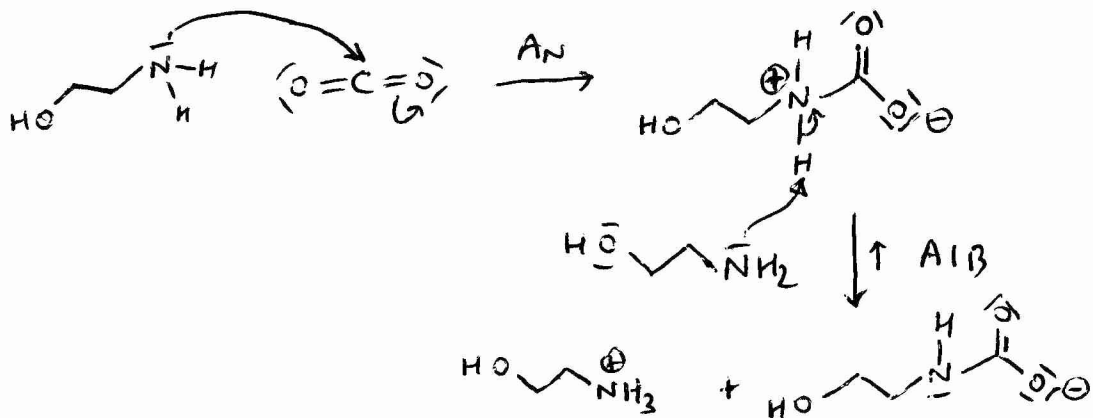
```
    return k*x / (1 + k*x)
```

```
def g(x, k):
```

```
    return 1 - exp(-k*x)
```

Q12) Pour un même temps de passage $x = \frac{V}{Q}$, le réacteur piston est ⊕ efficace car il conduit à 1 taux de conversion $g(x)$ supérieur à $f(x)$.

Q13)



Q14) * Nbre initial de mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ introduit (gaz parfait):

$$n_{\text{CO}_2, i} = \frac{p_i V_i}{RT} = \frac{100500 \times 60 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times (21 + 273)} = 2,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

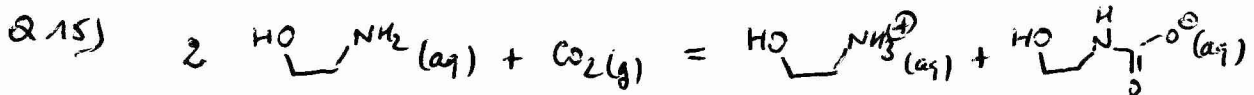
* Nbre de mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ restant dans $V_{\text{gaz}} = V_{\text{vessel}} - V_{\text{liquide}}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2(\text{g}) \text{ restant}} &= \frac{(p_f - p_i) V_{\text{gaz}}}{RT} = \frac{27 \times 10^2 \times (360 - 100) \cdot 10^{-6}}{8,31 \times (21 + 273)} \\ &= 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

(le surplus de pression $p_f - p_i$ est dû au $\text{CO}_2(\text{g})$ restant)

* pourcentage de $\text{CO}_2(\text{g})$ capté :

$$\text{Ex } \text{CO}_2 \text{ capté} = \frac{n_{\text{CO}_2, i} - n_{\text{CO}_2(\text{g}) \text{ restant}}}{n_{\text{CO}_2, i}} \times 100 = 88,4\%$$



$t=0$ $c V_{\text{liq}} = 0,0500 \text{ mol}$ $2,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ 0 0

t_f $c V_{\text{liq}} - 2\xi$ $n_{\text{CO}_2} - \xi = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ξ ξ

avec $\xi = n_{\text{CO}_2} - n_{\text{CO}_2(\text{g})} = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\Rightarrow [\text{HO-CH}_2\text{-NH}_2]_f = \frac{c V_{\text{liq}} - 2\xi}{V_{\text{liq}}} = c - \frac{2\xi}{V_{\text{liq}}} = 0,456 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{HO-CH}_2\text{-NH}_3^+]_f = [\text{HO-CH}_2\text{-N}^+\text{H}_2\text{-O}^-]_f = \frac{\xi}{V_{\text{liq}}} = 2,18 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $P_{\text{CO}_2, f} = P_f - P_i = 27 \cdot 10^2 \text{ Pa}$

conclusion: $Q_{r, \text{eq}} = \frac{[\text{HO-CH}_2\text{-NH}_3^+]_f [\text{HO-CH}_2\text{-N}^+\text{H}_2\text{-O}^-]_f}{[\text{HO-CH}_2\text{-NH}_2]_f^2 \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}\right)_f} = \frac{(2,18 \cdot 10^{-2})^2}{0,456^2 \times 27 \cdot 10^{-3}}$

A.N: $Q_{r, \text{eq}} = 8,46 \cdot 10^{-2}$

Q16). D'après la loi de Guldberg et Waage: $Q_{r, \text{eq}} = K^0(T)$

on $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K^0(T)$

le tracé de $y = -RT \ln K^0 = -RT \ln Q_{r, \text{eq}} = f(T)$

fournit une droite d'équation:

$-RT \ln Q_{r, \text{eq}} = -65400 + 245 T$ (T en K)
 $= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

\Rightarrow l'ordonnée à l'origine fournit $\Delta_r H^0 = -65,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

la réaction de capture de $\text{CO}_2(\text{g})$ est exothermique.

Q17) def derive (V, pH):

$n = \text{len}(V)$ # taille des listes V et pH (nombre de points)

deriv = [] # initialisation de la liste des dérivées

for i in range(1, n-1):

deriv.append((pH[i+1] - pH[i-1]) / (V[i+1] - V[i-1]))

return V[-1:n-1], deriv # on ne calcule pas les dérivées pour les 1^{er} et derniers points.

def volequiv (V, dpH): # on cherche le minimum de dpH pour en déduire V_{eq}

imin, min = 0, dpH[0] # initialisation de l'indice du minimum, et du minimum

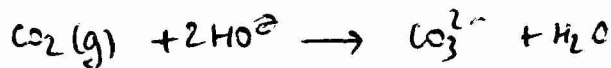
for k in range(1, len(V)):

if dpH[k] < min:

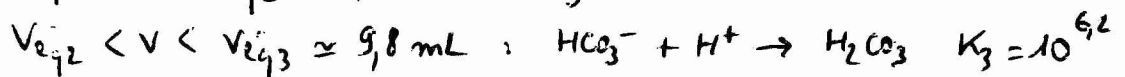
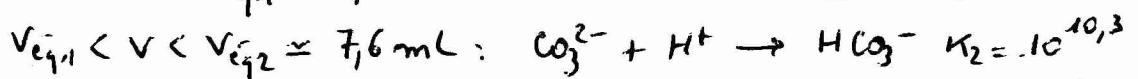
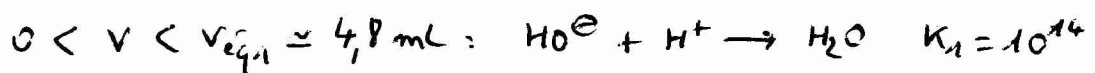
imin, min = k, dpH[k] # actualisation

return V[imin] # on renvoie V_{eq}

Q18) * pour S_2 , on lit sur la courbe de dosage que son $\text{pH}_{\text{initial}} = 11,8$ (pour $V = 0 \text{ mL}$) $\Rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ capturé est dissout sous forme CO_3^{2-} ($\text{pH} > \text{p}K_{A2} + 1$) selon l'équation



* la solution S_2 contient donc HO^\ominus restant et CO_3^{2-} . D'après l'étude de la courbe dérivée, on constate trois équivalences, donc 3 réactions de titrages approximativement successives:



Q19) * Entre V_{eq2} et V_{eq3} , seuls les ions HCO_3^- sont titrés. Donc:

$$n_{\text{HCO}_3^- \text{ titrés}} = n_{\text{H}^+ \text{ versés entre } V_{eq2} \text{ et } V_{eq3}}$$

$$\Rightarrow c_{\text{HCO}_3^-} V_p = c_{\text{HCl}} (V_{\text{eq3}} - V_{\text{eq2}}) \quad \text{où } V_p = 2,0 \text{ mL}$$

* d'où la quantité de $\text{CO}_2(\text{g})$ qui a été dissoute dans $V_{\text{eq}} = 20,0 \text{ mL}$ de solution basique : $n_{\text{CO}_2 \text{ capté}} = n_{\text{HCO}_3^- \text{ formé}} = c_{\text{HCO}_3^-} V_{\text{eq}}$

$$\Rightarrow n_{\text{CO}_2 \text{ capté}} = c_{\text{HCl}} (V_{\text{eq3}} - V_{\text{eq2}}) \times \frac{V_{\text{eq}}}{V_p} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

* pourcentage de $\text{CO}_2(\text{g})$ capté par la soude :

$$\% \text{ capté par soude} = \frac{n_{\text{CO}_2 \text{ capté}}}{n_{\text{CO}_2 \text{ i}}} = \frac{2,20 \cdot 10^{-3}}{2,47 \cdot 10^{-3}} = 89\%$$

($n_{\text{CO}_2 \text{ i}}$ identique à Q14)

Q20) * cas de la solution basique de soude :

courbes de titrage (S_2) et (S_3) quasi identiques \Rightarrow quantité de CO_3^{2-} quasi-identique \Rightarrow aucun relargage de CO_2 dissout

* cas de la solution basique d'éthanolamine :

courbe de titrage (E_3), différente de (E_2), se rapproche de (E_1)

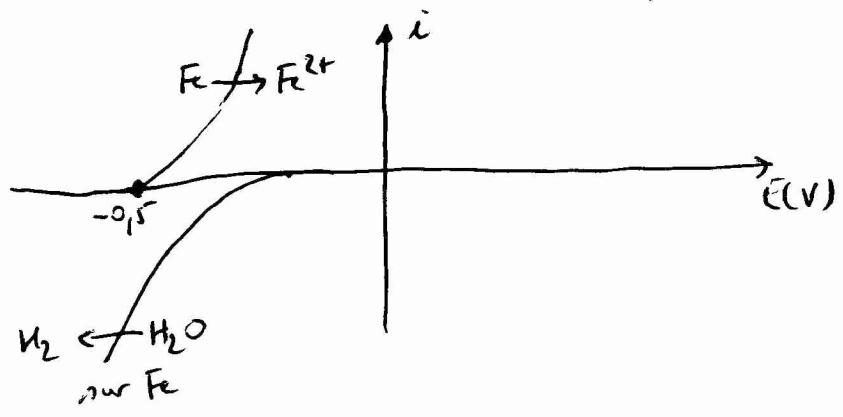
\Rightarrow quantité de CO_3^{2-} (CO_2 dissout) a beaucoup diminué

\Rightarrow relargage partiel de CO_2 dissout en $\text{CO}_2(\text{g})$ grâce au chauffage à reflux.

Q21) L'ajout d'acide fort tel que $\text{pH}_{\text{final}} < \text{pK}_{\text{a1}} - 1$, conduit à obtenir $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ qui peut ensuite évoluer à former $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$, selon la solubilité de $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ (non fournie par l'énoncé).

Q22) La solution S captée doit être chauffée à reflux sur le 2^e site afin de relarguer du $\text{CO}_2(\text{g})$ (exploité ou enfouï sur le 2^e site). La solution d'éthanolamine régénérée peut alors être réutilisée directement sur le 1^{er} site dans la colonne de traitement du $\text{CO}_2(\text{g})$. Comme le relargage de $\text{CO}_2(\text{g})$ est impossible avec la soude, ce justifie l'utilisation de l'éthanolamine.

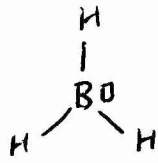
Q23) D'après le diagramme E-pH du fer et de l'eau en milieu acide, Fe est oxydé en Fe²⁺ dans l'eau



- rem :
- pas de palier de diffusion pour les 2 courbes (car Fe est l'électrode et H₂O le solvant)
 - pas de surpotentiel pour Fe → Fe²⁺ (couple rapide)
 - surpotential pour H₂O → H₂, lent sur Fe.

- Q24) . en milieu basique, Fe s'oxydait en Fe(OH)₂(s) d'après le diagramme potentiel-pH ⇒ passivation de Fe qui serait protégé par Fe(OH)₂ solide ⇒ la corrosion devrait être ⊕ faible
- . effet de la complexation de Fe²⁺ par l'éthanolamine :
 diminution du pouvoir oxydant de Fe(II) ⇒ Fe s'oxyde ⊕ facilement en complexe ⇒ corrosion ⊕ favorable, interprétée donc par la formation de complexes.

Q25) B 3 \bar{e} de valence \Rightarrow BH₃ possède 6 \bar{e} de valence

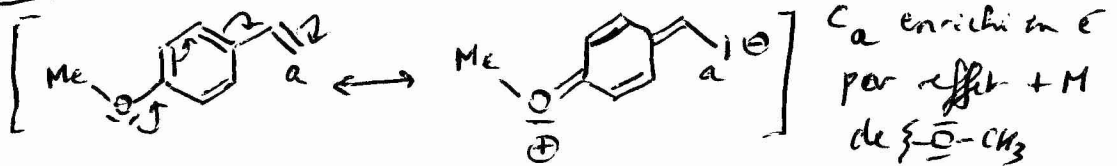


VSEPR : B de type AX₃E₀

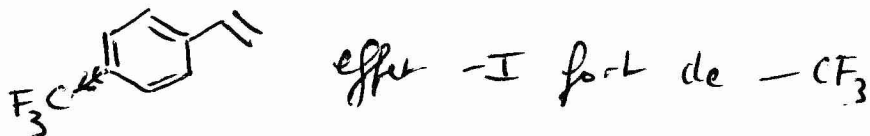
\Rightarrow géométrie triangulaire plane
 $\alpha = \alpha_{\text{H}} = 120^\circ$

Q26) expériences 1 à 3 $\Rightarrow \frac{a}{b} > 1 \Rightarrow$ B se fixe majoritairement sur le carbone a \ominus encombré de l'alcène.

Q27) expériences 4 à 6 : même conclusion que la question Q26)
 \rightarrow avec une meilleure régiosélectivité lorsque l'alcène est enrichi en \bar{e} (expérience 5) donc meilleure nucléophile :



\rightarrow avec une moins bonne régiosélectivité lorsque l'alcène est appauvri en \bar{e} (expérience 6) donc moins bon nucléophile pour réagir avec l'électrophile BH₃.



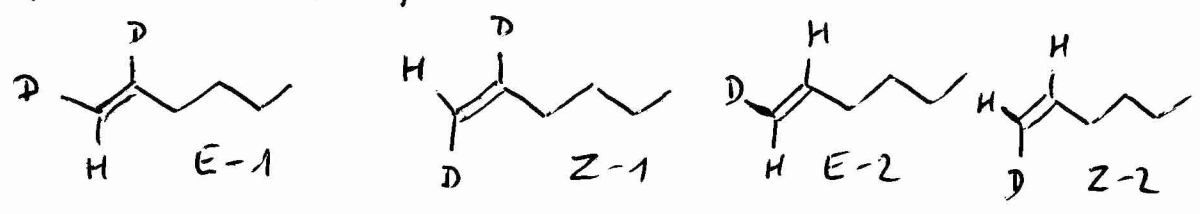
Q28) expérience 8 \Rightarrow meilleure régiosélectivité si on utilise le g-BBN car le bore est déjà encombré.

Q29) BH₃ est électrophile et l'alcène nucléophile
 \Rightarrow considérer la HO de l'alcène.

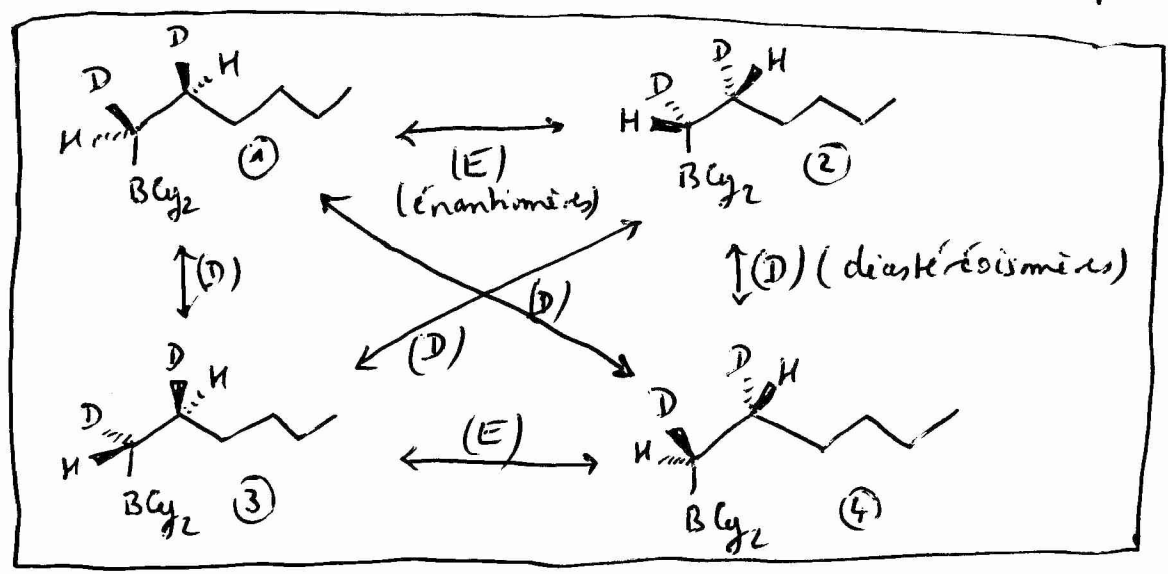
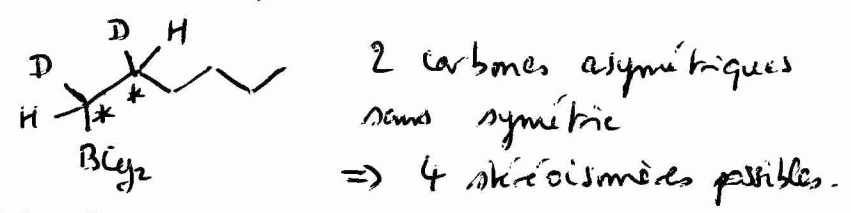
Q30) * expériences 1, 2, 4, 5, 6, 7 : la HO de l'alcène est \oplus développée sur Ca (\oplus gros coefficient). Si on suppose que la BV de BH₃ est \oplus développée sur le bore, B devrait se fixer majoritairement sur Ca, conforme à l'expérience

* expérience 3 : HO de l'alcène \oplus développée sur C_b (\oplus gas $\omega_f = 0,407$) $\Rightarrow B$ devrait se fixer sur C_b majoritairement \Rightarrow pas conforme à l'expérience \Rightarrow la réaction d'hydroboration n'est pas sous contrôle frontalier.

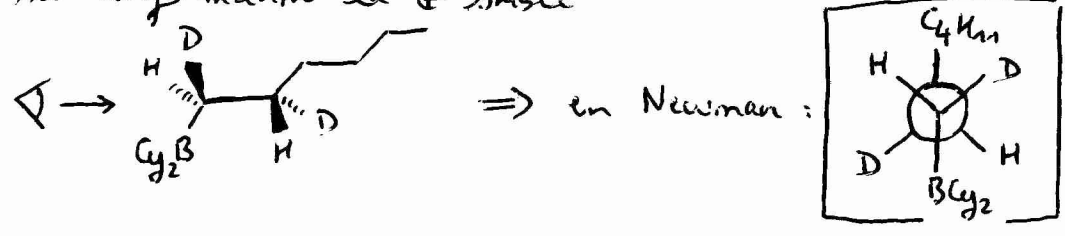
Q31) * Alcènes de départ :



* Lors de l'hydroboration, le bore se fixe majoritairement sur le C le \oplus encombré de l'alcène. D'autre part, le choix des radicaux H-B Cy_2 ou D-B Cy_2 conduit dans tous les cas à des produits de structure plane identique :

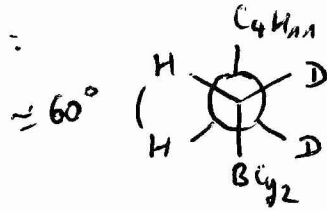


Q32) Si l'on prend le 1^{er} stéréoisomère $\textcircled{1}$ représenté dans sa conformation la \oplus stable



Q33) * La courbe de Karplus montre que la constante de couplage est élevée (≈ 10 Hz) lorsque les H sont positionnés à $180^\circ \Rightarrow$ le racémique (4) correspond aux énantiomères (1) et (2) représentés en Q31.

* Cette même courbe indique que le racémique (3) correspond aux énantiomères (3) et (4), dont les conformations stables montrent 1 angle dièdre proche de 60° :

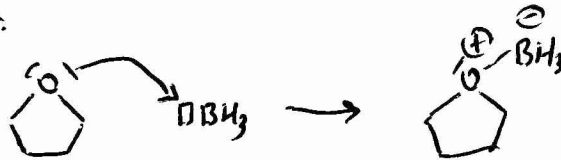


$$J_{\text{calculé}} = 2 \text{ Hz proche de } J_{\text{exp}} = 3,6 \text{ Hz}$$

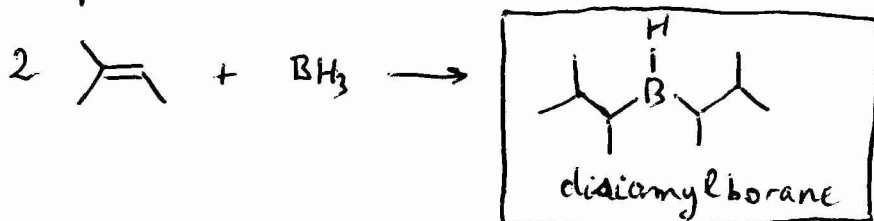
Q34) * réaction stéréospécifique, car la configuration du réactif alcène a une influence sur la configuration des produits majoritaires.

* on observe de plus que B et H (ou B et D) se fixe du même côté de l'alcène \Rightarrow stéréospécificité SYN

Q35) L'alcène et BH_3 sont solubles dans les solvants polaires aprotiques comme le THF. De plus OBH_3 et $\text{H}_2\text{B}(\text{OAc})_2$ forment des adduits de Lewis avec le THF, ce qui les stabilise:



Q36) B se fixe sur le C le δ^- encadré de l'alcène:



Q37) Le 1-décène, \ominus encombré que le cyclopentène (alcène disubstitué), réagit \oplus vite avec $\text{HB}(\text{sia})_2 \Rightarrow$ on effectue une trappe chimique: la réaction avec le cyclopentène est bloquée.

Q38) * Détermination de la concentration de la solution de $\text{HB}(\text{sia})_2$ préparée (et conservée à -2°C)

$$n_{\text{alcène}_i} = c_1 V_1 = 6,00 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 0,120 \text{ mol}$$

$$n_{\text{BH}_3}_i = c_2 V_2 = 2,47 \times 24,3 \cdot 10^{-3} = 0,060 \text{ mol}$$

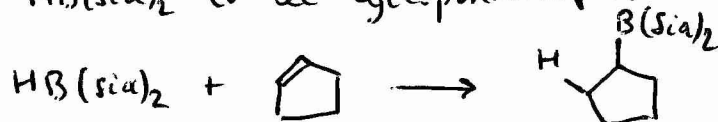
\Rightarrow mélange stoechiométrique, avec un taux de transformation de 99%, on en déduit la quantité de $\text{HB}(\text{sia})_2$ obtenu:

$$n_{\text{HB}(\text{sia})_2} = 0,99 \frac{n_{\text{alcène}_i}}{2} = 5,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

volume total de la solution, après ajout de $V_3 = 85,5 \text{ mL}$ de THF: $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_3 = 129,8 \text{ mL}$

$$\Rightarrow \boxed{C_{\text{HB}(\text{sia})_2} = \frac{n_{\text{HB}(\text{sia})_2}}{V_{\text{tot}(\oplus)}} = 0,462 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

* Concentrations initiales des réactifs pour l'étude cinétique entre $\text{HB}(\text{sia})_2$ et le cyclopentène ($V_4 = 20,0 \text{ mL}$):



$$[\text{HB}(\text{sia})_2]_0 = \frac{C_{\text{HB}(\text{sia})_2} V_{\text{tot}}}{V_{\text{tot}(\oplus)} + V_4} = 0,401 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{cyclopentène}]_0 = \frac{c V_4}{V_{\text{tot}(\oplus)} + V_4} = \frac{3,00 \times 20,0}{V_{\text{tot}(\oplus)} + V_4} = 0,401 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

\Rightarrow mélange stoechiométrique initialement, donc stoechiométrique $\forall t$

$$\Rightarrow \boxed{v = k [\text{HB}(\text{sia})_2]^a [\text{cyclopentène}]^b = k [\text{cyclopentène}]^{a+b}}$$

le dosage de cyclopentène en fonction de t donne ainsi $\text{acc} \hat{=} \text{l'ordre global } a+b$.

Q39) * Hypothèse d'ordre global $a+b=2$, en notant C le réactif cyclopentène:

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k[C]^{a+b} = k[C]^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C]_0} + kt}$$

le tracé de $\frac{1}{[C]} = f(t)$ donne 1 nuage de points quasi-alignés. La droite de régression a pour

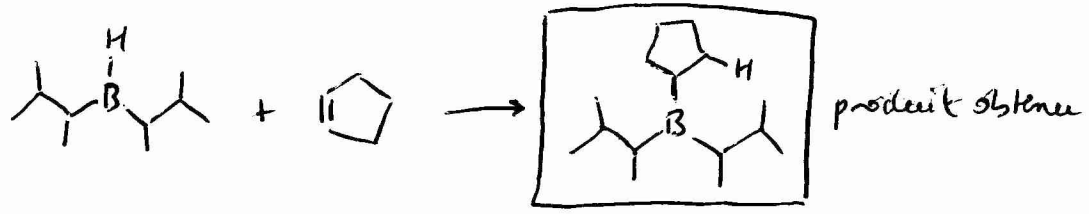
équation: $\frac{1}{[C]} = 2,6806 + 0,001476 t$, avec un

coefficient de corrélation $r = 0,99926$ proche de 1.

\Rightarrow ordre 2 confirmé

* $k = \text{pente} = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

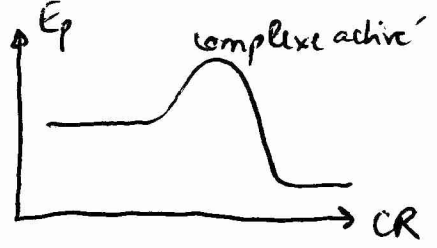
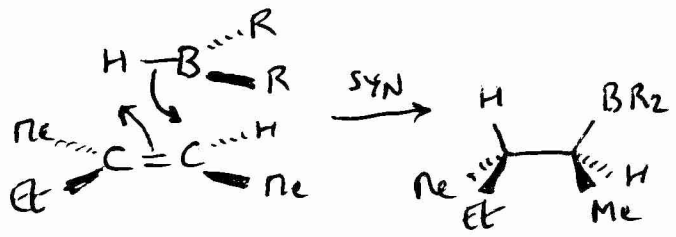
Q40)



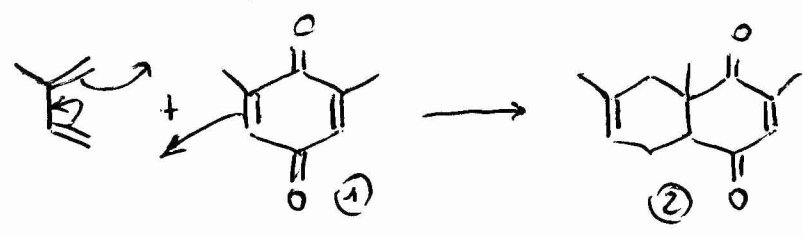
Q41) * la réaction est \oplus rapide dans le cas du cyclopentène car 1 face de l'alcène est beaucoup \ominus encombrée dans sa conformation la \oplus stable.

* A contrario, les 2 faces de la fonction alcène du cyclohexène (dans sa conformation la \oplus stable) sont \oplus encombrées que pour les 2 autres alcènes \Rightarrow réaction \oplus lente pour le cyclohexène.

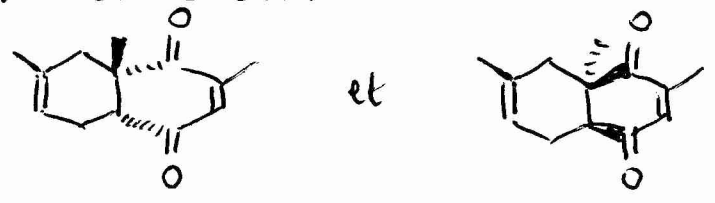
Q42) Passage par un état de transition à 4 centres:



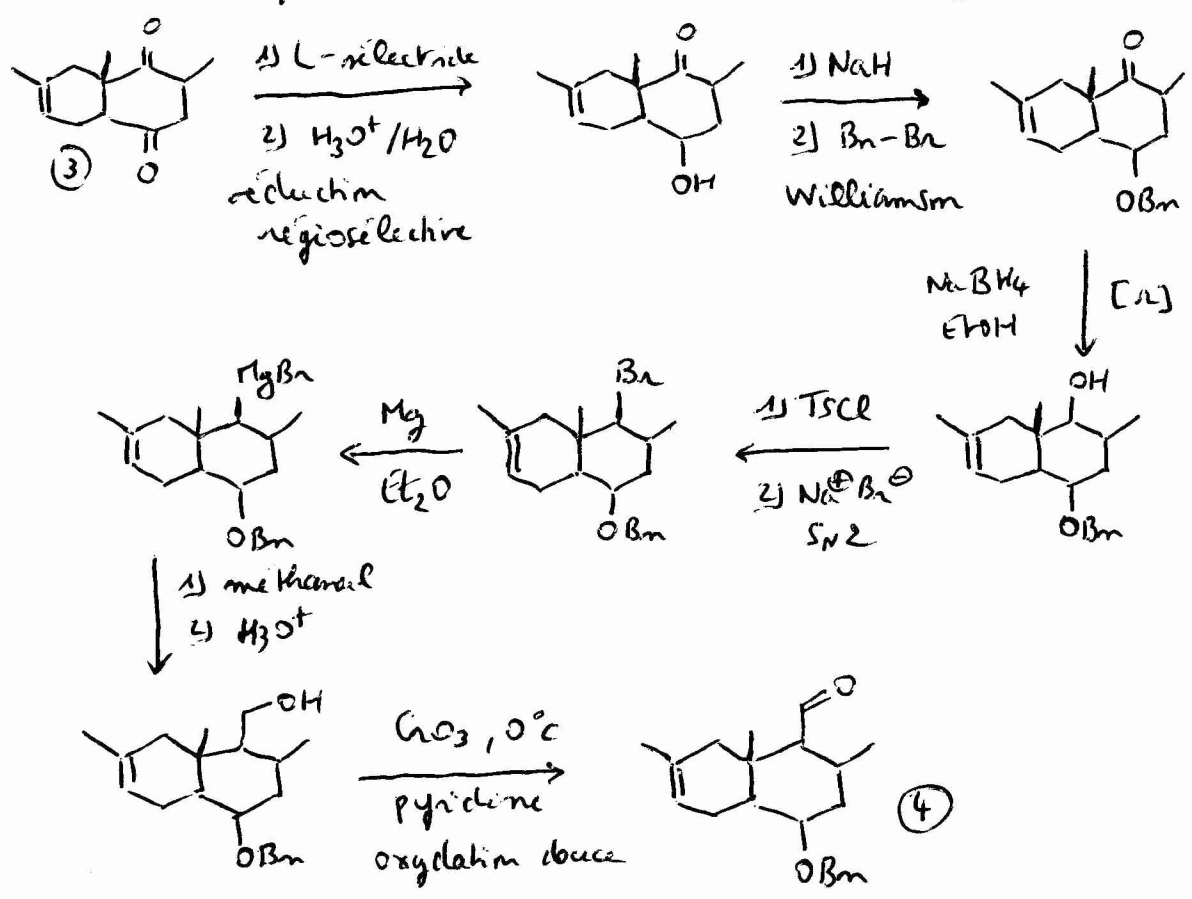
Q43) On propose de faire réagir (1) avec le 2-méthylbutadiène par réaction de Diels-Alder :



Q44) La réaction de Diels-Alder est supra-supra. On obtient les 2 énantiomères :

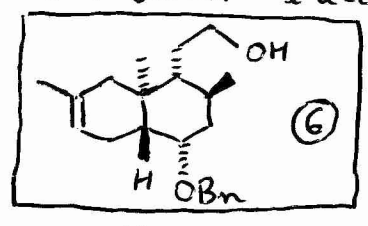


Q45) D'après le tableau 9, on peut utiliser le L-sélectride pour ne réduire que la cétone la \oplus encombrée de (3) :

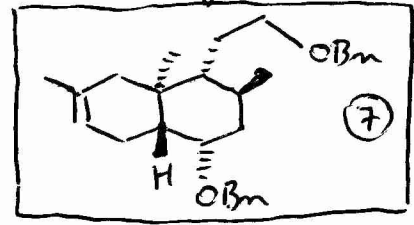


Q46) Le groupe OBn permet de protéger la fonction alcool, qui aurait réagi avec $TSCE$ sinon. Le groupe permet de ne faire les transformations que sur la cétone la \oplus encombrée du composé (3).

Q47) * ⑤ → ⑥ est 1 séquence hydroboration - oxydation sur l'alcène le \ominus encombré, pour lequel le bore se fixe sur le C le \ominus encombré. On obtient l'alcool Taire:

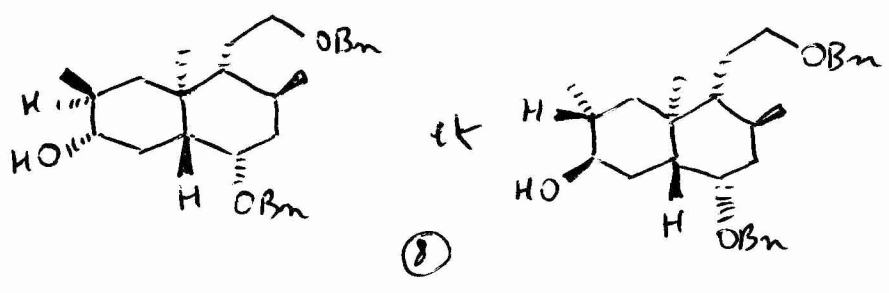


* ⑥ → ⑦ est 1 synthèse de Williamson:



Q48) $Bu_4N^+ I^-$ est 1 catalyseur, dont les ions I^- réagissent avec $Bn-Br$ par S_N2 pour fournir $Bn-I$ encore meilleur électrophile (car I^- excellent nucléofuge, car très polarisable).

Q49) Séquence hydroboration - oxydation, le bore se fixe sur le C le \ominus encombré et l'addition est SYN → on obtient a priori 2 diastéréoisomères:



Q50) . On utilise 1 dialkylborane encombré pour ⑤ → ⑥ pour ne faire réagir que l'alcène le \ominus encombré.

. On utilise BH_3 pour ⑦ → ⑧ pour que la réaction soit assez rapide avec l'alcène \oplus encombré (alcène trisubstitué).

Q51) * ⑨ réagit en tant que diérophile avec l'isoprène par réaction de Diels-Alder. Identifions d'abord les orbitales frontières qui se combinent le mieux (d'énergies proches).

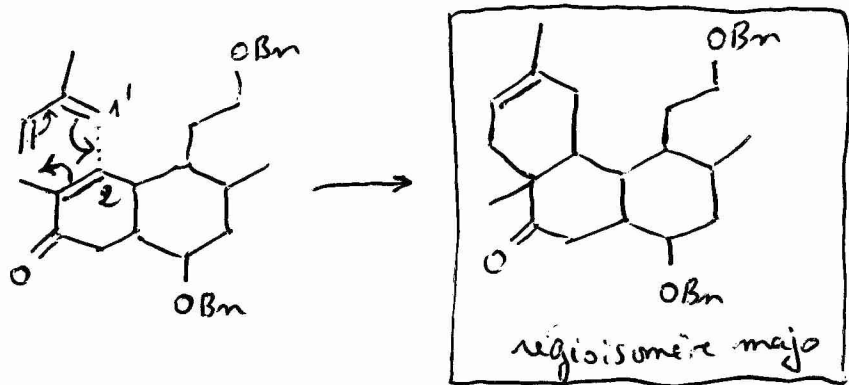
$$E_{BV(9)} - E_{HO \text{ isoprène}} = -6,3 - (-9,6) = 3,3 \text{ eV (faible)}^{22/}$$

$$E_{BV \text{ isoprène}} - E_{HO(9)} = 0,2 - (-15,1) = 15,3 \text{ eV}$$

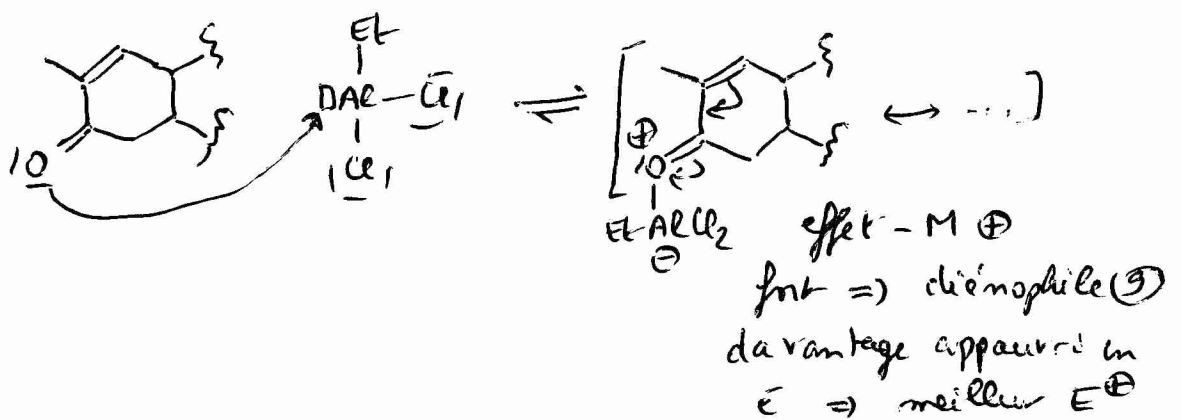
⇒ HO de l'isoprène et BV de (9) se combinent mieux

* HO de l'isoprène ⊕ développée sur C1 (⊕ gros coef = 0,390)
et BV de (9) ⊕ développé sur C2 (⊕ gros coef = 0,339)

⇒ meilleur recouvrement et donc meilleure combinaison
entre ces 2 OF si C1 réagit avec C2 ⇒ état de
transition ⊕ stabilisé et donc vitesse ⊕ rapide :

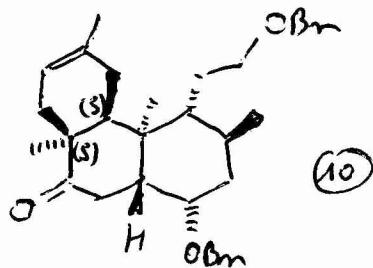


Q52) $EtAlCl_2$, acide de Lewis, joue le rôle de catalyseur,
en rendant meilleur électrophile le composé (9).



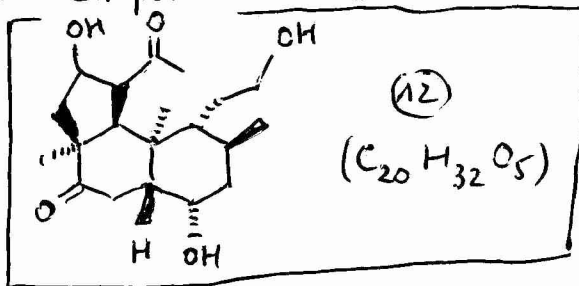
⇒ $E_{BV(9) \text{ complexé}} \oplus$ faible ⇒ BV(9) complexé se
combine mieux avec HO isoprène (ΔE ⊕ faible)
⇒ réaction ⊕ rapide.

Q53)

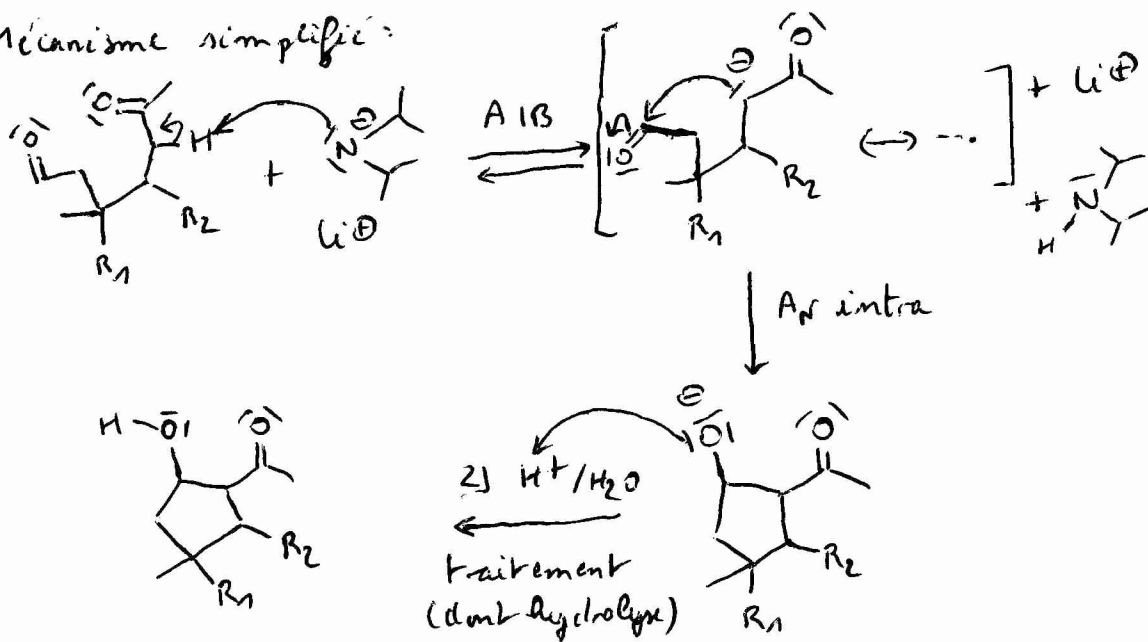


(Obtient avec la stéréochimie de (11))

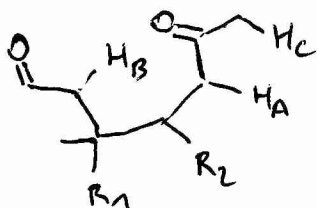
Q54) Par cyclisation intramoléculaire, (11) conduit au composé comportant 1 cycle à 5 atomes :



Q55) * Mécanisme simplifié :



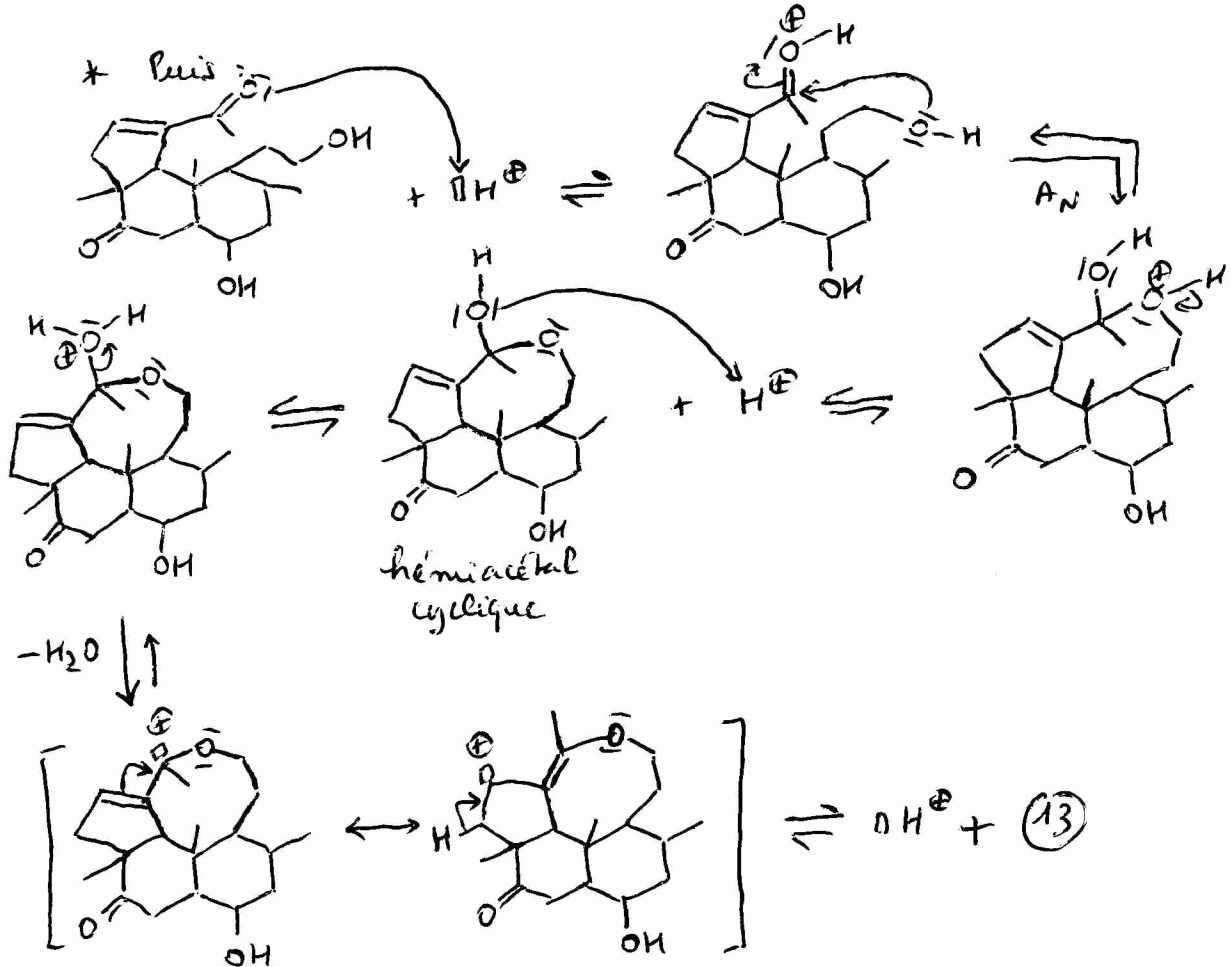
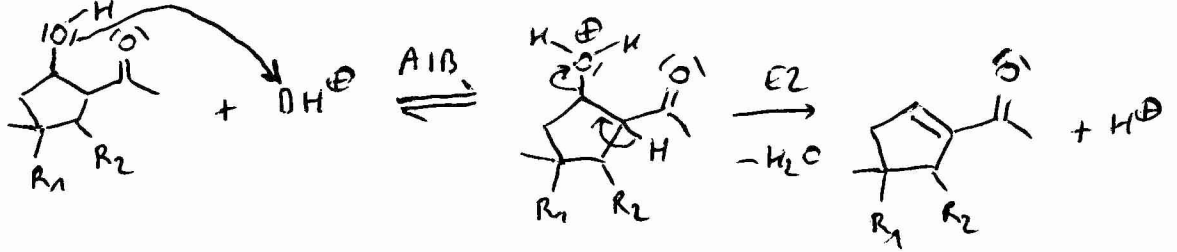
* régiosélectivité :



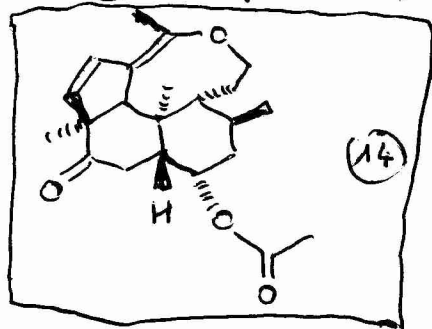
3 possibilités car 3 H en α de $C=O$ aides à priori. Cependant le produit majoritaire sera issu de la réaction entre H_A et LDA car :

- H_C aurait conduit à 1 cycle à 7 \ominus stable qu'1 cycle à 5
- H_B aurait conduit à 1 énolate intermédiaire (issu d'aldéhyde) \ominus stable car \ominus substituée. D'autre part, cet énolate aurait réagi avec 1 cétone (\ominus électrophile qu'aldéhyde)

Q56) * Plabord protonisation en milieu acide :



Q57) L'alcool de (13) réagit avec CH_3CO par estérification :



Q58) Le rendement final est le produit des rendements (coef stoechiométrique = 1 et réactions successives) :

$$rdt = 0,13 \times 0,39 \times 0,82 \times 0,98 \times 0,77 \times 0,53 \times 0,66 \times 0,68 \times 0,61 \times 0,66 \times 0,13 = 3,9 \cdot 10^{-4}$$

\Rightarrow rdt = 0,039 % très faible, normal pour 1 longue synthèse.