

# Cinétique 2

---

SESSION 2014-2015 (4 h)

Le sujet est composé de plusieurs parties largement indépendantes. Si vous estimez déjà avoir répondu à une question dans une autre partie, n'hésitez pas à ne pas y répondre de nouveau.

Toutes les réponses devront être justifiées et les résultats mis en valeur.

## Table des matières

<b>A. Éléments d'optimisation des réacteurs chimiques</b>	<b>2</b>
A.I. Étude de la marche isotherme d'un réacteur discontinu . . . . .	2
A.II. Étude du fonctionnement adiabatique d'un réacteur continu tubulaire . . . . .	5
<b>B. Transfert intramoléculaire d'atome d'hydrogène</b>	<b>11</b>
B.I. Modèle cinétique . . . . .	11
B.II. Résultats expérimentaux . . . . .	17
<b>C. Réacteur piston à recyclage</b>	<b>21</b>
C.I. Réacteur parfaitement agité continu . . . . .	21
C.II. Réacteur piston en régime permanent . . . . .	21
C.III. Réacteur piston à recyclage . . . . .	23
C.IV. Comparaison d'un R.P.A.C, d'un R.P. et d'un réacteur piston à recyclage . . . . .	25
C.V. Optimisation d'un réacteur piston à recyclage . . . . .	27
<b>D. Théorie de l'état de transition</b>	<b>31</b>
D.I. Formulation de la constante de vitesse dans le cadre de la théorie de l'état de transition . . . . .	31
D.II. Application à la détermination du mécanismes d'échange de molécules de solvant autour de cations métalliques . . . . .	33
<b>E. Constantes numériques</b>	<b>38</b>
<b>F. Formulaire</b>	<b>38</b>

## A. Éléments d'optimisation des réacteurs chimiques

Ce problème a pour but de présenter quelques aspects relatifs à la conception et à l'optimisation des réacteurs chimiques. La réaction étudiée se déroule en phase gazeuse selon l'équilibre (1) :



Les réactions directe et inverse sont supposées d'ordre 1 et  $k_1$  et  $k_2$  désignent les constantes de vitesse correspondantes. On donne :

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad k_{01} = 2,95 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad E_1 = 46,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

$$k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad \text{avec} \quad k_{02} = 1,57 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad E_2 = 118,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

$$(4)$$

où  $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température en kelvins.

On peut démontrer et on admet donc que la relation est exothermique dans le sens  $A \rightarrow B$ .

Toutes les courbes mentionnées dans ce problème doivent être tracées sur le même graphique, à partir de quelques points calculés. L'échelle est imposée : en abscisse, 1 cm pour 10 K,  $T$  variant de 250 K à 420 K ; et en ordonnée, 10 cm pour une unité.

### A.I. Étude de la marche isotherme d'un réacteur discontinu

Un réacteur discontinu est l'appareillage le plus simple que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique. Il consiste en un récipient de volume  $V$  dans lequel sont introduits les réactifs au début de l'opération. Dans cette partie du problème, la température du réacteur est maintenue constante. À l'instant initial ( $t = 0$ ), la quantité du composé A est  $n_0$  et il n'y a pas de composé B. Pour l'instant  $t$  courant, on note  $\alpha$  le taux de transformation de A,  $n_A$  la quantité de A dans le réacteur et  $n_B$  la quantité de B.

A.1. La quantité de matière totale dépend-elle de  $\alpha$  ?

A.2. Exprimer la vitesse volumique  $v = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}$  et en déduire l'expression de  $r = \frac{d\alpha}{dt}$  en fonction de  $k_1, k_2$  et  $\alpha$ .

A.3. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ(T)$  en fonction de  $k_1$  et  $k_2$  à l'équilibre.

A.4. Quelle est l'influence sur l'équilibre (1) d'une élévation de température ?

A.5. Calculer la valeur de  $K^\circ(T)$  pour  $T_1 = 300 \text{ K}$  et  $T_2 = 400 \text{ K}$ .

A.6. Établir, en fonction de  $k_1, k_2$  et  $\tau$ , l'expression de  $\alpha_\tau$ , taux de transformation de A au bout d'un temps  $\tau$  passé dans le réacteur.

A.7. Donner l'expression de  $\alpha_{\text{éq}}$ , taux de transformation de A lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

- A.8. Tracer qualitativement l'évolution de  $\alpha(\tau, T)$  à 3 températures  $T_a, T_b, T_c$  telles que  $T_a < T_b < T_c$ .
- A.9. Tracer, pour  $T$  variant de 250 K à 420 K, les courbes représentant  $\alpha_{\text{éq}}, \alpha_{\tau_3}$  et  $\alpha_{\tau_4}$  avec  $\tau_3 = 0,1$  s et  $\tau_4 = 1$  s.
- A.10. Commenter le positionnement relatif de ces trois courbes, à haute et à basse température.
- A.11. Déterminer graphiquement, pour  $\tau_3$  et  $\tau_4$ , les températures optimales  $T_3$  et  $T_4$  de marche isotherme.

## A.II. Étude du fonctionnement adiabatique d'un réacteur continu tubulaire

Un réacteur tubulaire est constitué, dans sa forme élémentaire, d'un tube à l'intérieur duquel le milieu réactionnel circule de façon isobare. Dans le cas d'un réacteur adiabatique (noté R.T.A.), les transferts thermiques avec l'extérieur sont nuls. De plus, la vitesse d'écoulement est suffisamment faible pour que l'on considère que le milieu réactionnel suit une évolution isenthalpique. La figure ci-après représente, pour un R.T.A., l'évolution entre les instants  $t$  et  $t + dt$  d'un système fermé au sein duquel se produit une réaction chimique.

$n_0 C_p^\circ$  représente la capacité thermique à pression constante du système envisagé. Cette grandeur est indépendante de la constitution du système.

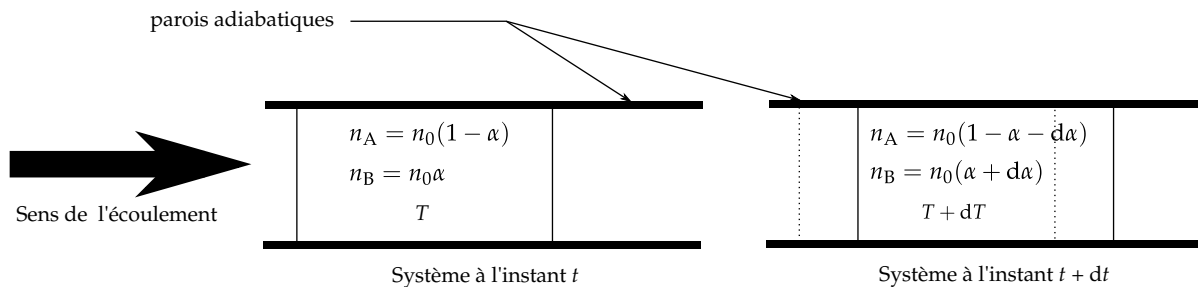


Figure 1 – Évolution du système entre  $t$  et  $t + dt$  dans un R.T.A.

- A.12. Faire un bilan d'enthalpie pour le système thermodynamique indiqué ci-dessus et en déduire  $\frac{dT}{d\alpha}$  en fonction de  $\Delta_r H^\circ$  et  $C_p^\circ$ .
- A.13. Exprimer alors  $T$  en fonction de  $\alpha$ , en notant  $T_0$  la température à l'entrée du réacteur pour laquelle  $\alpha = 0$ .
- A.14. Tracer, sur le graphique précédent, la courbe correspondant à une marche adiabatique à partir d'une température d'entrée  $T_0 = 320$  K et pour  $\left| \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p^\circ} \right| = 50$  K. Indiquer, par une flèche, le sens d'évolution du système sur cette courbe.
- A.15. Déterminer, pour cette transformation, la température  $T_5$  et le taux  $\alpha_5$  de transformation à l'équilibre.

L'expression de  $r$  obtenue à la question A.2, ne dépendant ni de  $V$  ni de  $n_0$ , est encore valable dans cette situation.

- A.16. En remarquant que  $r$  est une fonction de deux variables  $T$  et  $\alpha$ , mais qu'en régime adiabatique  $T$  et  $\alpha$  ne sont pas des variables indépendantes, calculer  $\frac{dr}{d\alpha}$  pour cette transformation en fonction de  $\Delta_r H^\circ$ ,  $C_p^\circ$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $R$ ,  $T$  et  $\alpha$ .
- A.17. En déduire la relation  $\alpha_{\text{ad}} = f(T)$ , liant  $\alpha$  et  $T$  lorsque la vitesse en marche adiabatique est maximum.
- A.18. Tracer, toujours sur le même graphique et pour  $\left| \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p^\circ} \right| = 50 \text{ K}$ , la courbe  $\alpha_{\text{ad}} = f(T)$  pour laquelle la vitesse est maximal en marche adiabatique.
- A.19. On appelle cette courbe « Progression optimale de température » ou P.O.T. Justifier le nom.
- A.20. Déterminer la température pour laquelle  $\alpha_{\text{ad}} = 0$ .

Dans la pratique, les réacteurs tubulaires sont séparés par des échangeurs thermiques où le milieu réactionnel subit une trempe (refroidissement brutal à composition constante). Le schéma ci-après représente l'association en série de réacteurs tubulaires adiabatiques avec des échangeurs thermiques intermédiaires.

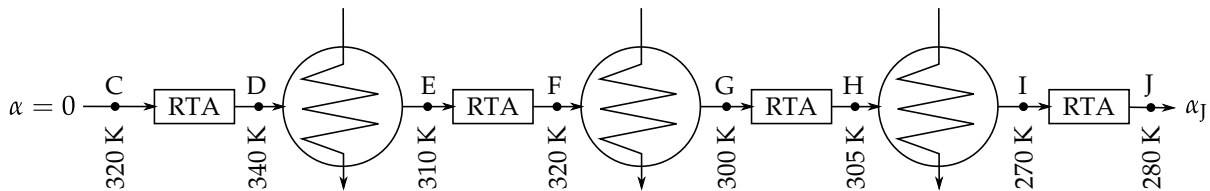


Figure 2

- A.21. Tracer, toujours sur le même graphique, les courbes représentant l'évolution du mélange réactionnel pour le procédé présenté ci-dessus. Indiquer clairement la position des points représentatifs du système pour les états C, D, E, F, G, H, I et J.
- A.22. Déterminer graphiquement le taux de transformation  $\alpha_J$  en sortie. Comparer  $\alpha_J$  et  $\alpha_5$  d'une part,  $r_J$  et  $r_5$  d'autre part.
- A.23. Conclure quant à l'intérêt de l'utilisation d'un tel dispositif.

## B. Transfert intramoléculaire d'atome d'hydrogène

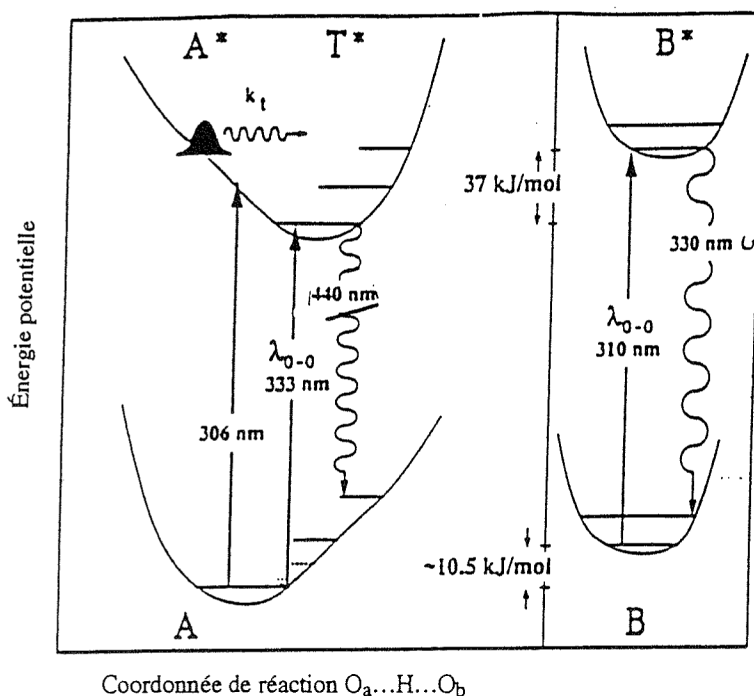
Ce transfert que l'on peut schématiser par :  $O_a - H \cdots O_b \rightarrow O_a \cdots H - O_b$  a été l'objet de nombreuses études pour déterminer notamment s'il s'agit d'un mouvement localisé (seul H se déplace) ou couplé à d'autres mouvements intramoléculaires.

Les expériences ayant des temps de résolution de l'ordre de quelques femtosecondes permettent de créer des paquets d'ondes localisés et d'en préciser l'évolution : un « mouvement direct » de H selon la coordonnée de réaction  $O_a - H \cdots O_b$  ou bien un mouvement faisant intervenir plusieurs modes de vibration de la molécule.

Le système étudié est le 2-hydroxybenzoate de méthyle (ou salicylate de méthyle) gazeux, à une pression suffisamment basse pour que la dynamique étudiée ne soit pas affectée par les collisions.  $O_a$  représente l'atome d'oxygène de la fonction phénol et  $O_b$  celui du carbonyle de la fonction ester.

Le salicylate de méthyle possède deux rotamères A et B, dont les propriétés spectroscopiques schématisées sur la Figure 3 sont les suivantes :

- la forme excitée de B, notée  $B^*$  émet dans l'U.V. (pic de fluorescence pour  $\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$ ) ;
- la fluorescence associée à  $A^*$ , état excité de A, est décalée vers le bleu ( $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$ ) à cause du passage d'une forme excitée ester ( $A^*$ ) vers une forme excitée de type énol, notée  $T^*$ , qui émet dans le bleu ;
- la possibilité de passage ester  $\rightarrow$  énol n'existe pas pour le rotamère B.



**Figure 3** – Schéma simplifié des propriétés spectroscopiques des deux rotamères A et B du salicylate de méthyle.  $\lambda_{0-0}$  correspond à la transition entre les deux niveaux d'énergie de point zéro.

L'expérience comporte une première impulsion laser (pompe) de longueur d'onde  $\lambda_{pu}$  ajustable (comprise entre 280 et 330 nm) qui a pour effet de former les états excités  $A^*$  et  $B^*$ . Après

un délai variable  $t_d$ , une deuxième impulsion (sonde) de longueur d'onde  $\lambda_{pr} = 610$  nm agit sur les populations des états excités  $A^*$ ,  $B^*$  et  $T^*$ . La conséquence est une diminution de l'intensité de fluorescence mesurée à 440 ou à 330 nm, dont l'importance est reliée aux populations des états excités avant l'impulsion sonde à  $t_d$ . On peut ainsi remonter à l'évolution temporelle des populations des divers états excités.

## B.I. Modèle cinétique

Pour analyser les résultats des expériences, on envisage le modèle cinétique suivant :

— Rotamère A :

L'état fondamental de la molécule correspond à un état noté  $|a\rangle$ ,  $A^*$  (resp.  $T^*$ .) correspond à  $|b\rangle$  (resp.  $|d\rangle$ )

—  $k_t$  est la constante de vitesse de transfert de l'état  $|b\rangle$  vers l'état  $|d\rangle$ .

—  $f_b$ , (resp.  $f_d$ ) représente la constante de vitesse pour la fluorescence de  $|b\rangle$  vers  $|a\rangle$  à 330 nm (resp. de  $|d\rangle$  vers  $|e\rangle$  à 440 nm).

—  $k_{nr}$  est la constante de vitesse de transfert non radiatif de l'état  $|d\rangle$  vers un état noté  $|f\rangle$ .

—  $\beta\sigma_0$  est la section efficace d'absorption moléculaire pour le faisceau sonde de l'état  $|b\rangle$  vers un état noté  $|c\rangle$  et  $(1 - \beta)\sigma_0$  celle pour l'absorption associée au faisceau sonde de l'état  $|d\rangle$  vers un état noté  $|g\rangle$ , avec  $0 \leq \beta \leq 1$  et  $\sigma_0$  représentant une section efficace constante.

On indique que la fluorescence est un processus beaucoup plus lent que le transfert d'atome d'hydrogène étudié ici :  $f_b^{-1}$  et  $f_d^{-1}$  sont de l'ordre de grandeur de la nanoseconde alors que  $k_t^{-1}$  et  $k_{nr}^{-1}$  appartiennent au domaine de la picoseconde ou de la femtoseconde.

— Rotamère B :

Pour le rotamère B, le même modèle est applicable en prenant  $k_t = k_{nr} = 0$  et en ne considérant que les états  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  et  $|c\rangle$  pour décrire respectivement B,  $B^*$  et l'état résultant de l'excitation par l'impulsion sonde de  $B^*$  (la section efficace est alors  $\sigma_0$ ).

B.1. Proposer une structure moléculaire pour A, B et  $T^*$ .

B.2. Représenter, à l'aide d'un schéma énergétique, les états  $|a\rangle$  à  $|g\rangle$  et les transitions entre ces états pour le rotamère A. Même question pour le rotamère B.

On suppose que chaque impulsion a une durée infiniment courte, l'impulsion pompe étant appliquée à  $t = 0$ , l'impulsion sonde à  $t_d$ . On distingue différents régimes de temps :

1.  $t < 0$  :

- $n_a(t) = N$  nombre de molécules dans la région d'interaction avec le faisceau laser.
- $n_b(t) = n_c(t) = \dots = n_g(t) = 0$  où  $n_i(t)$  représente la population de l'état  $|i\rangle$  à l'instant  $t$ .

2.  $t = 0$

- $n_a(0) = N - n_0$
- $n_b(0) = n_0 = \frac{N\sigma_{ab}\lambda_{pu}E_{pu}}{hc\pi R^2}$  où  $\sigma_{ab}$  représente la section efficace d'adsorption moléculaire correspondant au faisceau pompe, d'énergie  $E_{pu}$  localisé dans une sphère de rayon  $R$ .
- $n_c(0) = \dots = n_g(0) = 0$ .

3.  $0 \leq t \leq t_d$  c'est à dire entre les impulsions pompe et sonde.

B.3. Comment s'expriment  $\frac{dn_a}{dt}$ ,  $\frac{dn_b}{dt}$ ,  $\frac{dn_d}{dt}$ ,  $\frac{dn_e}{dt}$  en fonction des populations  $n_b$ ,  $n_d$  et des différentes constantes cinétiques. On étudiera le cas du rotamère A pour  $0 \leq t \leq t_d$ .

B.4. Même question pour le rotamère B.

B.5. Pour le rotamère A, simplifier les équations obtenues dans le cas (auquel on se limitera par la suite) où  $f_b \ll k_t$  et  $f_d \ll k_{nr}$ .

B.6. Quelles sont, pour  $0 \leq t \leq t_d$ , les expressions de  $n_b(t)$ ,  $n_a(t)$ ,  $n_d(t)$  et  $n_e(t)$  pour le rotamère A ?

B.7. Même question pour  $n_b(t)$  et  $n_a(t)$  dans le cas du rotamère B.

Pour  $t = t_d$  on a :

$$n_b(t_d^+) = n_b(t_d^-) (1 - \alpha\beta\sigma_0) \quad (63)$$

$$n_c(t_d^+) = n_c(t_d^-) \alpha\beta\sigma_0 \quad (64)$$

$$n_d(t_d^+) = n_d(t_d^-) (1 - \alpha(1 - \beta)\sigma_0) \quad (65)$$

$$n_g(t_d^+) = n_d(t_d^-) \alpha(1 - \beta)\sigma_0 \quad (66)$$

$$(67)$$

avec  $\alpha = \frac{\lambda_{pr}E_{pr}}{hc\pi R^2}$  où  $E_{pr}$  représente l'énergie totale de l'impulsion sonde et  $R$  le rayon de la sphère où est focalisé le faisceau.

B.8. Quelle est l'expression, pour le rotamère A, de  $n_b(t)$  pour  $t > t_d$ ? Même question pour le rotamère B.

Pour un délai  $t_d$  donné, le signal détecté dans l'U.V., dû à un rotamère est proportionnel au nombre  $M_a(t_d)$  de molécules qui fluorescent de l'état  $|b\rangle$  vers l'état  $|a\rangle$  entre  $t = 0$  et  $t \rightarrow \infty$ .

B.9. Montrer que pour le rotamère A on a :

$$M_a(t_d) = \frac{n_0 f_b}{k_t} [1 - \alpha\beta\sigma_0 \exp(-k_t t_d)] \quad (71)$$

B.10. Calculer  $M_a(t_d)$  pour le rotamère B. Quel rotamère a la contribution la plus importante à la fluorescence dans l'U.V. ?

Le signal détecté dans le bleu est proportionnel au nombre de molécules  $M_e(t_d)$  qui fluorescent de  $|d\rangle$  vers  $|e\rangle$ , on admet l'expression suivante :

$$M_e(t_d) = \frac{n_0 f_d}{k_{nr}} \left[ 1 - \alpha \sigma_0 \left( \beta \exp(-k_t t_d) + \frac{k_t}{k_t - k_{nr}} (1 - \beta) [\exp(-k_{nr} t_d) - \exp(-k_t t_d)] \right) \right] \quad (78)$$

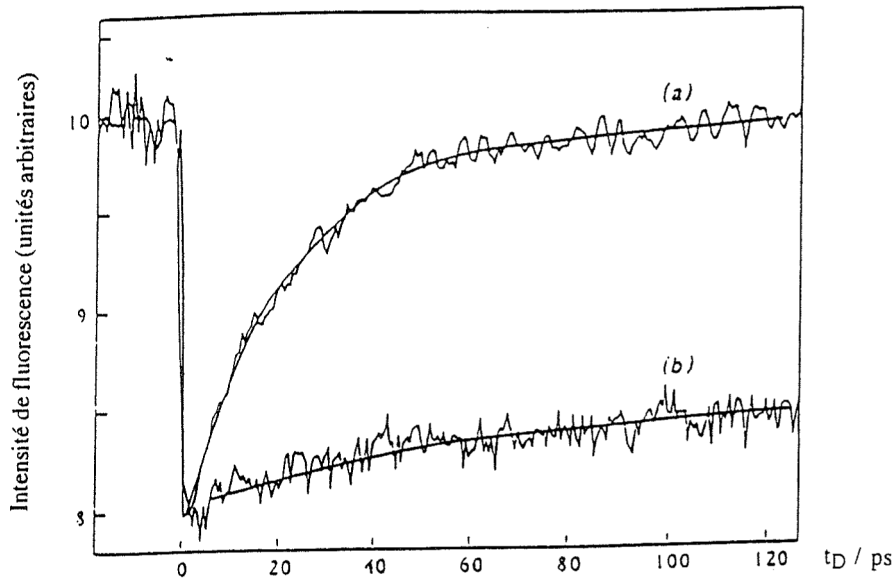
## B.II. Résultats expérimentaux

Les résultats d'expérience de dépeuplement sont représentés sur la Figure 4. Aux temps courts ( $0 < t_d < 300$  fs), la courbe expérimentale (a), correspondant à l'émission à 440 nm, a pu être ajustée avec une seule fonction exponentielle contenant un terme  $\exp(-t/\tau_1)$ , avec une constante de temps  $\tau_1 = 60$  fs.

B.11. Le modèle cinétique permet-il de rendre compte des résultats expérimentaux de la Figure 4. Peut-on attribuer les courbes (a) ou (b) à l'un ou l'autre des rotamères ?

B.12. Montrer que l'évolution aux temps longs de la courbe (a) peut également être ajustée par une seule exponentielle contenant un terme de la forme  $\exp(-t/\tau_2)$ . Déterminer numériquement  $\tau_2$ .

B.13. En déduire les valeurs de  $k_t$  et  $k_{nr}$  pour cette expérience.



**Figure 4** – Intensité de fluorescence (unités arbitraires) pour le salicylate de méthyle ( $\lambda_{pu} = 305$  nm,  $\lambda_{pr} = 610$  nm) en fonction du délai  $t_d$  entre les impulsions pompe et sonde. Détection de l'émission à 440 nm (courbe (a)) et à 330 nm (courbe (b)).

B.14. Les courbes de fluorescence enregistrées dans l'U.V. ont pu être ajustées avec une seule exponentielle ayant une constante de temps longue, de l'ordre de 1 ns. En utilisant les courbes de la Figure 4, peut-on attribuer à  $T^*$  l'émission dans l'U.V. ?



B.15. Que peut-on en conclure pour l'existence et la vitesse de transfert d'hydrogène dans la forme  $A^*$  ?

Afin de préciser la nature du mouvement impliqué dans le transfert d'hydrogène, on envisage d'abord deux modèles.

**modèle 1** L'atome d'hydrogène se comporte comme une particule classique libre de masse  $m$  possédant initialement une énergie égale à l'énergie vibrationnelle en excès  $E_{ex}$  de la molécule  $A^*$ , soit  $E_{ex} = 3900 \text{ cm}^{-1}$  environ.

**modèle 2** L'atome d'hydrogène se déplace (mouvement selon  $Ox$ ) sur la partie répulsive d'une surface d'énergie potentielle de la forme  $V(x) = E_{ex} \exp(-x/L)$ , où  $L$  est une constante. Il se comporte comme une particule classique et sa vitesse initiale est nulle. À  $t = 0$ , on a  $x = 0$ .

**Pour le premier modèle :**

B.16. Calculer le temps que met la particule pour parcourir une distance  $d = 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

B.17. Comment cette valeur est-elle modifiée si l'on considère que l'atome d'hydrogène ne possède en fait que 10 % de l'énergie  $E_{ex}$  ?

**Pour le second modèle :**

B.18. Montrer que le temps  $t$  nécessaire pour parcourir une distance  $d$  a pour expression :

$$t = \int_0^d \frac{dx}{\sqrt{\frac{2E_{ex}}{m} [1 - \exp(-x/L)]}} \quad (86)$$

On donne :

$$\int \frac{dx}{\sqrt{1 - \exp(-x/L)}} = 2L \ln \left( \exp\left(\frac{x}{2L}\right) + \sqrt{\exp\left(\frac{x}{L}\right) - 1} \right) \quad (90)$$

et on prend  $L = 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ .

B.19. Calculer  $t$  pour  $d = 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  et  $E_{ex} = 3900 \text{ cm}^{-1}$ .

B.20. Peut-on rendre compte des données expérimentales présentées ci-dessus à l'aide du premier modèle ? Même question pour le second modèle ?

B.21. On dispose d'une estimation des nombres d'onde des modes normaux de vibration de la forme excitée  $A^*$  :  $2582 \text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation O-H et  $176 \text{ cm}^{-1}$  pour le mode normal de plus basse fréquence. Pour chacun de ces deux modes, calculer la durée correspondant à une demi période.

B.22. Comparer les différentes échelles de temps obtenues ci-dessus avec celles de l'expérience.

B.23. Quelles conclusions peut-on tirer pour décrire le mouvement de transfert d'atome d'hydrogène : localisé, couplé à d'autres mouvements ou « direct » notamment ?

## C. Réacteur piston à recyclage

Pour les notations, on choisit :

- $r_A$  : vitesse de disparition du réactif A ;
- $F_i$  : le débit molaire de l'espèce  $i$  ;
- $X = \frac{C_0 - C}{C_0}$  : le taux de conversion de A ;
- $Q$  : le débit volumique.

### C.I. Réacteur parfaitement agité continu

Pour un réacteur parfaitement agité continu (R.P.A.C.), la constitution du mélange en sortie correspond à celle du réacteur. **On considère un système pour lequel le débit volumique en entrée est égal au débit volumique de sortie.**

- C.1. Donner la définition du temps de passage, quelle est sa signification physique ?
- C.2. À l'aide d'un bilan de matière sur le R.P.A.C. pendant un intervalle de temps  $dt$ , donner une relation entre  $F_e$ ,  $F_s$ ,  $r_A$  et  $V$ .
- C.3. En déduire l'expression du temps de séjour en fonction de  $C_0$ ,  $X_e$ ,  $X_s$ , et  $r_A$ .

### C.II. Réacteur piston en régime permanent

On s'intéresse ensuite à un réacteur piston idéal en régime stationnaire pour lequel on considère que la constitution et les grandeurs physiques sont homogènes pour une section de volume infinitésimal. La section du réacteur est constante et notée  $S$  et la longueur est notée  $L$ . La réaction étudiée est :



Le schéma du réacteur est donné figure 5.

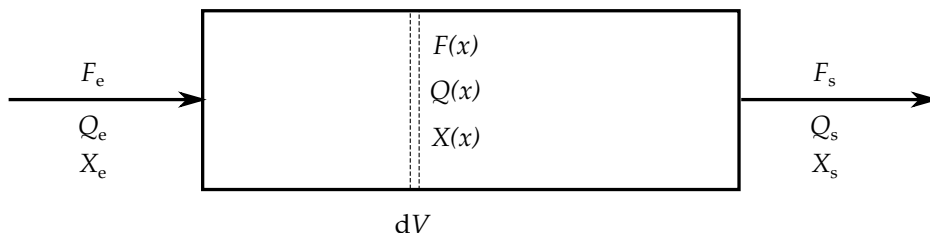


Figure 5 – Schéma d'un réacteur piston.

- C.4. Pour respecter les hypothèses d'un réacteur piston idéal, le nombre de Reynolds associé à l'écoulement doit-il être faible ou élevé ?
- C.5. À l'aide d'un bilan de matière sur un volume  $dV$  fixe, établir le lien entre  $dF_A$ ,  $dV$  et  $r_A$  la vitesse de disparition de A.
- C.6. Ré-exprimer la vitesse de réaction en fonction de  $Q(x)$ ,  $C_0$ ,  $X_A(x)$  et  $dV$ .
- C.7. Quel est le temps de séjour dans l'élément de volume  $dV$  ? En déduire le temps de séjour dans le réacteur piston.

- C.8. Le temps de séjour dépend-il du réactif considéré ? Justifier.
- C.9. Dans le cas le plus général, y-a-t-il un lien entre le temps de séjour et le temps de passage pour un réacteur piston ?
- C.10. Montrer que la composition d'un réacteur fermé parfaitement agité, de même volume que le réacteur piston, après un temps  $t_s$  est la même que la composition du réacteur piston en sortie si le débit volumique est constant.

### C.III. Réacteur piston à recyclage

On considère dans la suite que le débit volumique en entrée et en sortie est constant :  $Q_e = Q_s = Q$ .

Dans certains cas, il est intéressant de réinjecter en entrée du réacteur une partie du mélange de sortie. On parle donc de réacteur piston à recyclage.

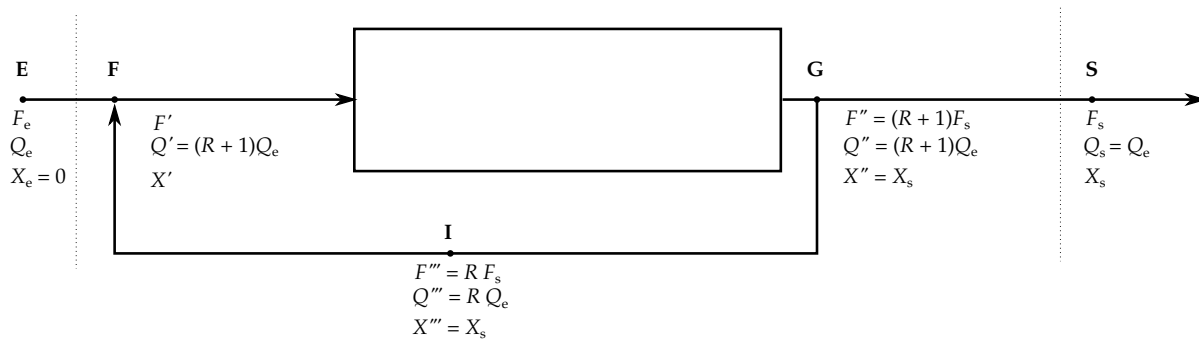


Figure 6 – Schéma d'un réacteur piston à recyclage. On suppose qu'en entrée,  $X_e = 0$ .

Le rapport des débits volumiques de fluide retourné en entrée du R.P. et du fluide quittant le système est appelé coefficient de recyclage  $R = \frac{Q'''}{Q_s}$ . Sa valeur peut varier de zéro à l'infini.

- C.11. À quelles situations physiques correspondent les situations  $R = 0$ ,  $R = \infty$  ?
- C.12. Donner l'expression du temps de séjour dans le réacteur piston à recyclage  $t_s$  en fonction de  $V$ ,  $Q$  et  $R$  puis en fonction de  $C_0$ ,  $X'$ ,  $X_s$ , et  $r_A$ .
- C.13. Donner une relation entre  $F_s$ ,  $F_e$  et  $X_s$ .
- C.14. Exprimer la concentration en A au point F en fonction de  $Q$ ,  $R$ ,  $F_e$  et  $F_s$  puis en déduire une expression en fonction de  $C_0$ ,  $R$  et  $X_s$ .
- C.15. Donner une autre relation entre  $C_A(\mathbf{F})$ ,  $C_0$  et  $X'$ .
- C.16. En déduire l'expression de  $X'$  en fonction de  $R$  et  $X_s$ .

L'expression de  $X'$  permet de déduire les bornes d'intégration pour le réacteur à recyclage.

- C.17. Montrer que le temps de passage pour un réacteur piston obéit à la relation suivante :

$$\tau_{\text{rec}} = \frac{V}{Q} = (R + 1) C_0 \int_{\frac{R}{R+1} X_s}^{X_s} \frac{dX_A}{r_A} \quad (120)$$

### C.IV. Comparaison d'un R.P.A.C, d'un R.P. et d'un réacteur piston à recyclage

C.18. Montrer que le temps de passage d'un R.P.A.C. et d'un réacteur piston peut être lu graphiquement si on trace  $\frac{C_0}{r_A}$  en fonction de  $X$ . L'illustrer sur le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport à A.

C.19. Montrer que  $\tau_{rec}$  correspond à l'aire du rectangle OABC sur la figure 7, on pourra s'aider de l'aire du rectangle BCDE.

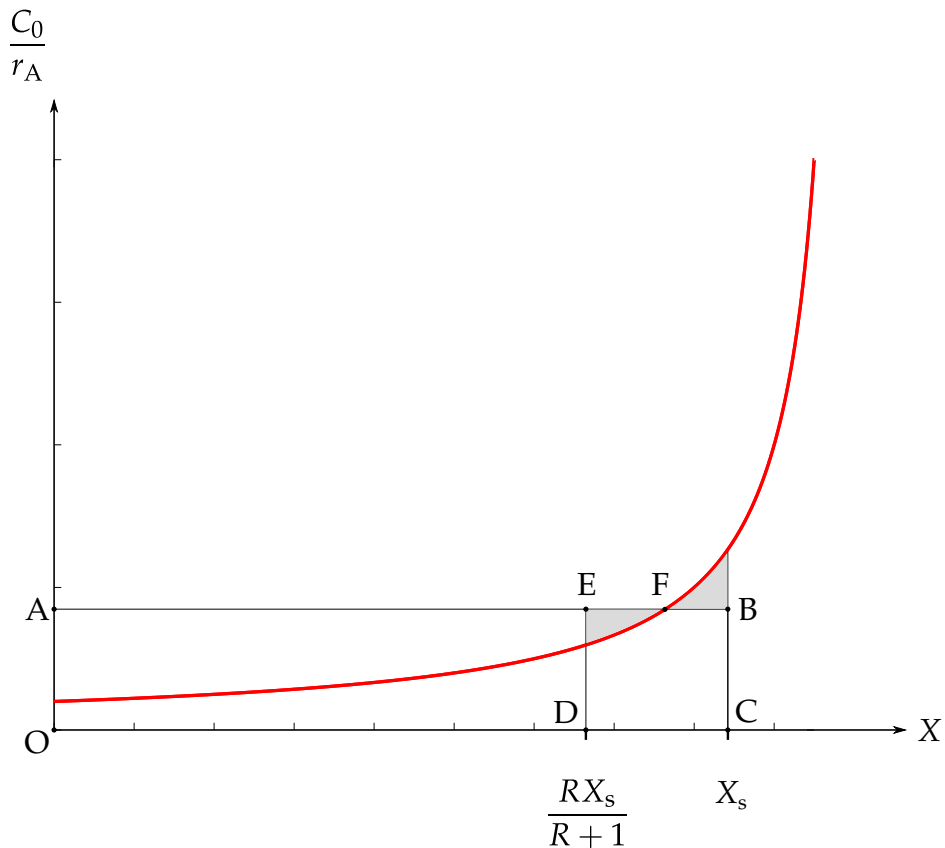


Figure 7 – Représentation graphique du temps de recyclage. Les deux aires grisées sont de même surface.

C.20. En déduire que le réacteur piston peut être vu comme la combinaison d'un R.P.A.C. et d'un R.P. dont on précisera les conditions opératoires (combinaison en série ou en parallèle, valeur de  $X$  en entrée et en sortie pour les deux réacteurs et valeur de  $r_A$  pour le R.P.A.C.).

Le réacteur piston peut donc être vu comme un modèle plus réaliste de réacteur dont les cas extrêmes correspondent à un R.P.A.C. ou un R.P.

### C.V. Optimisation d'un réacteur piston à recyclage

Les résultats d'une étude pour mesurer la vitesse de transformation d'un produit A en P sont données dans le tableau 1.

C (mol · dm <sup>-3</sup> )	1	2	4	5	6	8	10
$r_A$ (10 <sup>-3</sup> mol · dm <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup> )	2	4	16,5	33,5	16,5	4	1,7

**Tableau 1** – Vitesse de réaction en fonction de la concentration en réactif.

C.21. Tracer la courbe  $\frac{C_0}{r_A}$  en fonction de X.

L'objectif fixé est d'atteindre un taux de conversion de 90 % en ayant une concentration  $C_0 = 10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . On cherche à déterminer les conditions optimales pour un réacteur piston à recyclage pour lequel  $C_0 = 10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  et  $Q = 1,65 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

La détermination graphique donnée à la question C.19 a permis de déterminer qu'un taux de recyclage de  $R = 0,5$  permet de minimiser le temps de recyclage.

C.22. Calculer le temps de recyclage optimal.

C.23. En déduire le volume du réacteur optimal en m<sup>3</sup>.

C.24. Calculer le temps de passage et le volume dans le cas d'un unique R.P.A.C. permettant d'avoir la même conversion.

C.25. Même question dans le cas d'un réacteur piston.

C.26. En s'appuyant sur le graphique tracé à la question C.21, donner la combinaison optimale de R.P.A.C. et R.P. qui permet de minimiser le temps de passage pour le processus. (combinaison en série ou en parallèle, valeur de X en entrée et en sortie pour les deux réacteurs.)

C.27. En déduire le temps de passage total pour cette combinaison optimale.

C.28. Comparer les quatre temps de passage.

C.29. Expliquez la différence entre le temps de passage pour « la combinaison R.P.A.C. et R.P. optimale » et celle du réacteur piston à recyclage optimal.

## D. Théorie de l'état de transition

### D.I. Formulation de la constante de vitesse dans le cadre de la théorie de l'état de transition

On se place dans l'ensemble micro-canonique. Le but est de retrouver la formulation de la constante de vitesse dans le cadre de la théorie de l'état de transition.

La fonction de partition d'un système est définie selon :

$$Z = \sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (133)$$

où :

- $i$  est un état vibrationnel de la molécule ;
- $E_i$  est l'énergie de l'état par rapport au fondamental ;
- $T$  est la température.

Le calcul de cette dernière permet d'avoir accès à l'énergie libre :

$$F = -k_B T \ln Z \quad (134)$$

D.1. Calculer la fonction de partition  $z_{\text{vib}}$  pour un oscillateur harmonique. On rappelle que les niveaux énergétiques pour un oscillateur en mécanique quantique sont donnés par :

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (135)$$

où  $n$  est un entier positif ou nul et  $\nu$  la fréquence de vibration de l'oscillateur.

Pour un système de  $N$  particules indiscernables, la fonction de partition de l'ensemble du système peut s'écrire  $Z = \frac{z^N}{N!}$  où  $z$  est la fonction de partition pour une molécule.

D.2. Calculer l'expression du potentiel chimique en fonction de  $k_B$ ,  $T$ ,  $z$  et  $N$ .

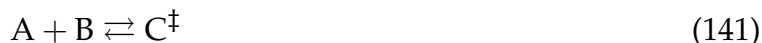
Cette expression du potentiel chimique permet de montrer que la constante d'équilibre dans l'échelle de concentration peut s'exprimer sous la forme :

$$K_c = \left(\frac{1}{V}\right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i (z_i)^{\nu_i} \exp\left(-\frac{\Delta_r U^\circ(0 \text{ K})}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r F}{RT}\right) \quad (140)$$

où

- $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique algébrique ;
- $c^\circ$  est la concentration standard ;
- $z_i$  est la fonction de partition moléculaire de l'espèce  $i$  ;
- $V$  est le volume ;
- $\Delta_r U^\circ(0 \text{ K})$  est l'énergie interne de réaction à 0 K.

On considère l'équilibre entre le complexe activé et les réactifs :



où  $C^\ddagger$  est le complexe activé.

D.3. Donner l'expression de la constante d'équilibre dans l'échelle des concentrations.

Dans le cadre de la théorie du complexe activé, on peut factoriser la fonction de partition du complexe activé sous la forme  $z_{C^\ddagger} = z'_{C^\ddagger} \times z_{\text{vib}}$  où  $z_{\text{vib}}$  est la fonction de partition associée à la vibration responsable de la réaction.

D.4. Ré-écrire la constante d'équilibre en faisant apparaître  $z_{\text{vib}}$ .

D.5. Sachant que dans l'état de transition, la fréquence de vibration est petite devant  $k_B T$ , donner une expression simplifiée de  $z_{\text{vib}}$ .

La vitesse de réaction s'écrit  $v = \nu [C^\ddagger]$ .

D.6. En déduire que la constante de vitesse peut s'écrire :

$$k = \frac{k_B T}{hc^\circ} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{C^\ddagger}} \exp\left(-\frac{\Delta_r F^\ddagger}{RT}\right) \quad (147)$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ ,  $c^\circ$  la concentration standard et  $\Delta_r F^\ddagger$  l'énergie libre d'activation dont on donnera le sens.

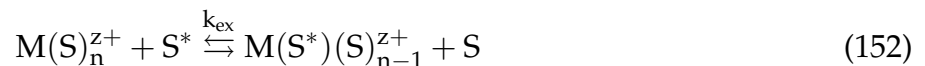
D.7. Cette expression dépend-elle de la vibration donnée ?

## D.II. Application à la détermination du mécanismes d'échange de molécules de solvant autour de cations métalliques

Ici, on travaille dans l'ensemble grand-canonique, on admettra que l'expression de  $k$  trouvée précédemment reste valable si on remplace l'énergie libre d'activation par l'enthalpie libre d'activation.

On s'intéresse ici à la détermination du volume d'activation par suivi RMN.

La mesure de la constante de vitesse de l'échange d'une molécule de solvant est difficile à mesurer car l'équation bilan ne fait intervenir aucun changement :



où  $S^*$  est une molécule de solvant arbitrairement différenciée et  $M$  est un cation métallique. Une méthode de choix pour l'analyse cinétique de l'échange est la spectroscopie RMN et la mesure d'une grandeur caractéristique de relaxation : le  $T_2$ .

La valeur de  $1/T_2$  correspond à la somme de deux termes :

$$\frac{1}{T_2} = k_{ex} + \frac{1}{T_{2,Q}} \quad (153)$$

où  $k_{ex}$  est la constante de vitesse de l'échange de molécule de solvant et  $1/T_{2,Q}$  la relaxation quadrupolaire. En fonction du domaine de température, c'est l'un ou l'autre des mécanismes qui est prédominant.

D.8. Définir et calculer une température caractéristique  $T_0$  qui délimite le type de mécanisme de relaxation prépondérant.

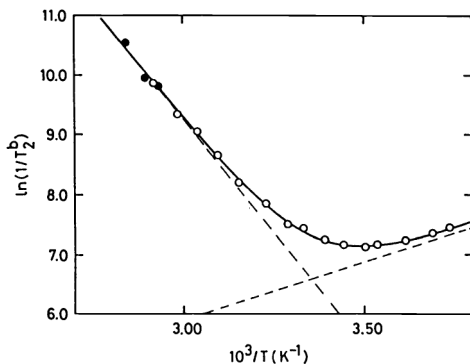


Figure 8 – Évolution de  $1/T_2$  en fonction de  $10^3/T$  pour l'échange d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination d'un ion  $Be^{2+}$ .

- D.9. À l'aide du signe des pentes asymptotiques et d'arguments physiques, indiquer quel est le phénomène prépondérant en dessous et au dessus de  $T_0$ .
- D.10. Exprimez la dérivée de  $\ln(k)$  par rapport à la pression  $P$  en fonction du volume d'activation  $\Delta V^\ddagger$  et de la température.

Une expression couramment utilisée pour l'expression de la constante de vitesse est la suivante :

$$\ln k = \ln k_0 - \alpha(T)\Delta V^\ddagger \times P + \frac{\Delta\beta^\ddagger}{RT} \frac{P^2}{2} \tag{155}$$

où  $\Delta^\ddagger\beta$  est le coefficient de compressibilité d'activation et  $\alpha(T)$  une grandeur qui dépend uniquement de la température.

- D.11. Expliquer à quoi correspond l'introduction du terme quadratique ainsi que la signification physique de  $k_0$ .

Dans la suite de l'examen, on négligera la dépendance quadratique de  $k$  avec la pression.

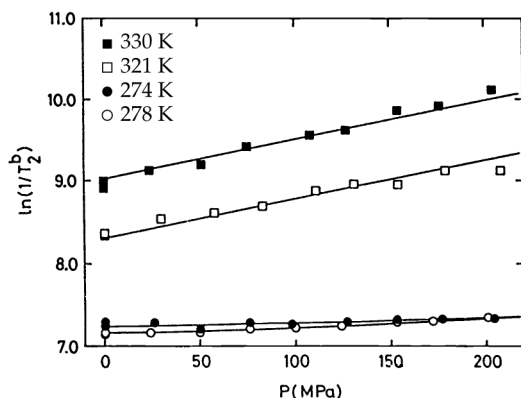


Figure 9 – Dépendance de  $1/T_2$  en fonction de la pression à quatre températures. La réaction considérée est l'échange d'une molécule d'eau autour d'un ion  $Be^{2+}$ .

- D.12. À l'aide de la courbe à 330 K, calculer le volume d'activation pour l'échange d'une molécule d'eau autour d'un ion  $Be^{2+}$ . Commenter le choix de la température choisie par rapport à la valeur de  $T_0$  définie question 1.

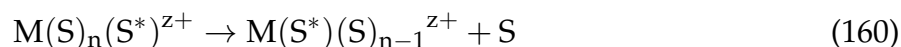


D.13. Proposer une méthode pour calculer  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  à partir de la valeur de  $k$  à différentes températures.

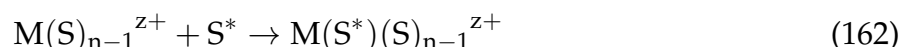
D.14. Calculer ces valeurs à 1 bar à l'aide d'un système d'équations à deux inconnues. Justifier les deux températures choisies.

Il existe trois grands types de mécanismes limites pour l'échange d'une molécule de solvant :

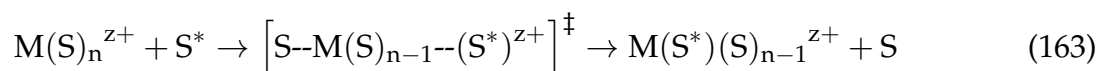
— le mécanisme associatif (A) :



— Le mécanisme dissociatif (D) :



— Le mécanisme d'inter-échange concerté (I) lorsqu'aucun intermédiaire n'est identifiable :



D.15. Indiquer qualitativement le signe de  $\Delta V^\ddagger$  pour chacun de ces mécanismes.

D.16. En déduire le type de mécanisme d'échange de solvant pour l'ion  $Be^{2+}$  dans l'eau et les différents solvants pour lesquels  $\Delta V^\ddagger$  a été mesuré.

Solvent	$k_{ex}^{298}$	$\Delta H^\ddagger$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta V^\ddagger$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O				
DMSO	213 <sup>c</sup>	35.0	-83.0	-2.5 (300 K)
TMP	4.2 <sup>c</sup>	43.5	-87.1	-4.1 (371 K)
DMF <sup>e</sup>	16 <sup>c</sup>	52.0	-47.5	-3.1 (326 K)
	0.2 <sup>b</sup>	74.9	-7.3	-
TMU	1.0 <sup>b</sup>	79.6	+22.3	+10.5 (346 K)
DMPU	0.1 <sup>b</sup>	92.6	+47.5	+10.3 (358 K)

D.17. Faire de même pour les différents ions métalliques et expliquer le lien entre le rayon des différents cations et le mécanisme d'échange des molécules de solvant.

M <sup>3+</sup>	Sc	Ti	V	Cr	Fe	Ga
$r_i$ (pm)	75	67	64	61	64	62
$e_d$	$t_{2g}^0$	$t_{2g}^1$	$t_{2g}^2$	$t_{2g}^3$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^4$
S=						
H <sub>2</sub> O		-12.1	-8.9	-9.6	-5.4	+5.0
DMSO				-11.3	-3.1	+13.1 <sup>b</sup>
DMF				-6.3	-0.9	+7.9 <sup>b</sup>
TMP	-21.3					+20.7 <sup>b</sup>

Figure 10 – Mesure des différents volumes d'activation pour l'échange de ligand avec différents cations. Le rayon des ions est également fourni.

On peut utiliser un diagramme de type « More O'Ferrall » pour représenter graphiquement le type de mécanisme privilégié. Dans cette représentation, le volume d'activation est reporté sur la diagonale. L'état initial correspond au coin supérieur gauche et l'état final au coin inférieur droit. Les courbes tracées représentent des pseudo-coordonnées de réaction.

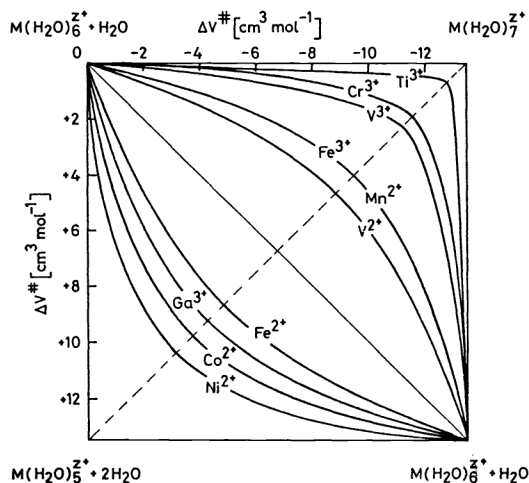


Figure 11

- D.18. Indiquer sur un schéma quelles sont les zones de ce diagramme qui correspondent à un mécanisme de type A, D et I.
- D.19. Quelle serait a priori la valeur absolue maximale du volume d'activation pour un mécanisme de type A ou D.

## E. Constantes numériques

constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
constante de Boltzmann	$k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
masse de l'électron	$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
masse du proton	$m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
masse du neutron	$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
charge de l'électron	$q = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

## F. Formulaire

- $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
- Formule de Stirling :  $\ln N! \simeq N \ln N - N$
- $\mu = \left. \frac{dF}{dN} \right|_{T,V}$

