

Le sujet comporte 37 questions pour un total de 96 points. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

1 Réacteurs électrochimiques [ENS LYON PC 2024]

Les réacteurs électrochimiques permettent de réaliser des transformations chimiques par électrolyse en faisant passer dans une solution un courant. Il est possible d'utiliser des réacteurs fermés, notamment pour la purification des métaux, mais également des réacteurs ouverts. Ces derniers ont été particulièrement étudiés ces dernières années, notamment pour la dépollution des déchets industriels, le stockage d'énergie ou pour la synthèse de composés organiques d'intérêt.

Utilisation de réacteurs électrochimiques pour dépolluer des effluents industriels

La plupart des industries chimiques produisent des déchets qu'il est nécessaire de traiter avant de pouvoir être déversés dans la nature. Les eaux usées issues d'industries chimiques sont appelées effluents industriels. Nous allons chercher à nous intéresser ici à comparer la performance de plusieurs réacteurs modèles pouvant être utilisés pour la dépollution des effluents industriels.

Dans toute cette partie, les grandeurs en entrée du réacteur seront notées avec un indice e et les grandeurs en sortie du réacteur seront notées avec un indice s . On supposera pour tous les réacteurs que les solutions remplissent intégralement les réacteurs et on notera V le volume de la solution qui est donc supposé égal au volume du réacteur.

1. Rappeler la différence entre un réacteur ouvert et un réacteur fermé. Indiquer l'intérêt d'utiliser un réacteur ouvert plutôt qu'un réacteur fermé dans l'objectif de dépolluer des effluents industriels.

(3)

Solution: Un réacteur est une portion de l'espace où peut avoir lieu une transformation chimique.

- **Réacteur fermé (ou discontinu)** : Les réactifs sont totalement introduits avant la transformation et la vidange a lieu à l'issue de celle-ci. Durant la transformation, le système reste fermé : il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur.
- **Réacteur ouvert (ou continu)** : Tous les réactifs sont introduits continûment et tous les produits sont extraits continûment par le courant de matière qui s'établit.

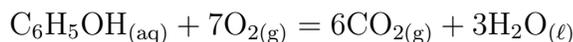
Un procédé continu est plus facilement automatisable et stable dans le temps, donc plus facilement contrôlable. Il évite des temps de chargement/déchargement/nettoyage répétés.

Demande chimique en oxygène

Le traitement électrochimique des eaux usées se fait par oxydation des polluants. Les effluents industriels sont généralement constitués d'un mélange complexe de polluants. La qualité des effluents est alors déterminée par un indice, appelé demande chimique en oxygène (DCO), qui correspond à la quantité de dioxygène nécessaire afin d'oxyder complètement le composé exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de dioxygène. Pour simplifier, on s'intéressera ici uniquement au traitement d'un effluent comportant uniquement comme polluant le phénol de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

2. Donner l'équation de réaction d'oxydation complète du phénol par le dioxygène. On rappelle qu'une oxydation complète conduit à la formation de dioxyde de carbone CO_2 et d'eau H_2O . (1)

Solution:



3. En déduire la relation de proportionnalité entre la concentration molaire en phénol et la demande chimique en oxygène *DCO*. (2)

Solution: La demande chimique en oxygène (DCO) est la masse de dioxygène nécessaire pour oxyder les espèces organiques et minérales par unité de volume de l'échantillon analysé.

$$\text{DCO} = \frac{m_{\text{O}_2}^{\text{utile}}}{v_{\text{solution}}} = \frac{n_{\text{O}_2}^{\text{utile}} \mathcal{M}_{\text{O}_2}}{v_{\text{solution}}} = 7 \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} \mathcal{M}_{\text{O}_2}}{v_{\text{solution}}}$$

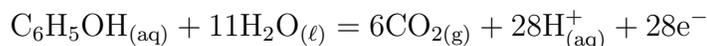
$$\text{DCO} = 7 \mathcal{M}_{\text{O}_2} \mathcal{C}_{\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$$

où $\mathcal{C}_{\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$ désigne la concentration en quantité de matière de phénol.

Dans le réacteur qui nous intéresse ici, l'oxydation se fait directement à l'anode par réaction électrochimique.

4. Donner la demi-équation électronique d'oxydation du phénol en CO_2 à l'anode. (1)

Solution:

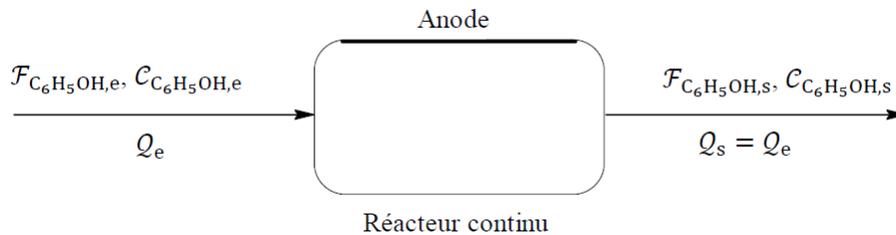


5. Montrer alors que le rendement faradique r_F de la réaction de dépollution est donné par la relation :

$$r_F = \frac{4(DCO_e - DCO_s)VF}{I\Delta t M_{O_2}}$$

où DCO_e et DCO_s représentent respectivement la demande chimique en oxygène en entrée et en sortie du réacteur, V le volume de la solution traitée, F la constante de Faraday, I le courant imposé, Δt le temps durant lequel le volume V a été électrolysé et M_{O_2} la masse molaire du dioxygène. (10)

Solution: D'après la relation à démontrer, le réacteur est ouvert. On suppose que le régime permanent est établi et que les débits volumiques Q_e et Q_s sont égaux en entrée et en sortie.



$C_{C_6H_5OH,e}$ et $C_{C_6H_5OH,s}$ désignent respectivement les concentrations en quantité de matière de phénol en entrée et en sortie.

$\mathcal{F}_{C_6H_5OH,e}$ et $\mathcal{F}_{C_6H_5OH,s}$ désignent respectivement les débits en quantité de matière de phénol en entrée et en sortie.

Soit $X_{C_6H_5OH,s}$ le taux de conversion du phénol en sortie.

En régime permanent, le phénol ne s'accumule pas au sein du réacteur. Aussi :

$$\mathcal{F}_{C_6H_5OH,s} = \mathcal{F}_{C_6H_5OH,e} (1 - X_{C_6H_5OH,s})$$

Les débits volumiques étant égaux en entrée et en sortie :

$$C_{C_6H_5OH,e} \mathcal{X}_{C_6H_5OH,s} = C_{C_6H_5OH,e} - C_{C_6H_5OH,s}$$

Un volume V d'effluent comportant du phénol est traité par électrolyse durant une durée Δt .

La quantité de phénol oxydée durant la durée d'électrolyse est donc égale à :

$$n_{C_6H_5OH}^{\text{oxydée}} = C_{C_6H_5OH,e} X_{C_6H_5OH,s} V = (C_{C_6H_5OH,e} - C_{C_6H_5OH,s}) V$$

$$n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{oxydée}} = \frac{1}{7} \frac{(\text{DCO}_e - \text{DCO}_s) V}{\mathcal{M}_{\text{O}_2}}$$

Le rendement faradique r_F s'écrit :

$$r_F = \frac{q_{\text{utile}}}{q_{\text{total}}}$$

avec

$$\begin{cases} q_{\text{utile}} = 28n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^{\text{oxydée}} \mathcal{F} = 4 \frac{(\text{DCO}_e - \text{DCO}_s) V}{\mathcal{M}_{\text{O}_2}} \mathcal{F} \\ q_{\text{total}} = I \Delta t \end{cases}$$

$$r_F = 4 \frac{(\text{DCO}_e - \text{DCO}_s) V}{I \Delta t \mathcal{M}_{\text{O}_2}} \mathcal{F}$$

Performance des réacteurs en mode galvanostatique

Dans le cas d'une réaction électrochimique, qui se déroule à la surface de l'électrode et non pas en solution, il est préférable d'utiliser la vitesse de réaction $v = -\frac{dn_{\text{Red}}}{dt}$ plutôt que la vitesse volumique de réaction, où n_{Red} désigne la quantité de matière du réducteur.

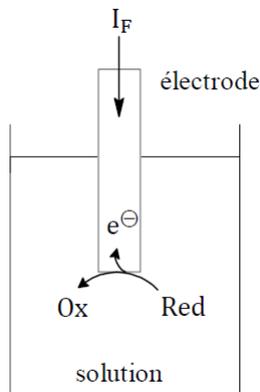
6. Justifier le lien entre la vitesse de la réaction et le courant utilisé pour la réaction chimique I_F :

$$I_F = nFv$$

où on rappellera la signification de n et où F est la constante de Faraday.

(3)

Solution:



Soit I_F l'intensité du courant qui circule dans le sens électrode \rightarrow solution :

$$I_F = \mathcal{F} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

où n_{e^-} est la quantité d'électrons qui circule dans le sens solution \rightarrow électrode.

Soit v la vitesse de la demi-réaction électronique d'équation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ze^-$:

$$v = - \left(\frac{dn_{\text{Red}}}{dt} \right)_{\text{réaction}} = \frac{1}{z} \frac{dn_{e^-}}{dt}$$

Ainsi,

$$I_F = z\mathcal{F}v$$

où z désigne le nombre stœchiométrique associé aux électrons dans l'équation de l'oxydation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ze^-$.

Dans un premier temps, le réacteur électrochimique est utilisé en mode galvanostatique, c'est-à-dire à courant constant I_{imp} . En absence de réaction parasite, l'intégralité du courant est utilisé par la réaction chimique, donc $I_{\text{imp}} = I_F$. Dans la suite, la concentration en phénol sera notée c .

7. En utilisant la réponse à la question précédente, donner l'ordre de la réaction par rapport au phénol en mode galvanostatique. En déduire que, quel que soit le type de réacteur utilisé, ouvert ou fermé, la quantité de polluant éliminée par unité de temps est la même. (2)

Solution: L'intensité $I_F = I_{\text{imp}}$ étant constante, la vitesse v de l'oxydation du phénol l'est aussi : la cinétique est d'ordre 0 par rapport au phénol.

La quantité de phénol oxydée par unité de temps du fait de l'électrolyse est donc constante. Elle ne dépend ni du réacteur ni de la composition de la solution.

8. Donner l'expression de la concentration en phénol c en fonction du temps dans un réacteur fermé en fonction de la concentration initiale c_0 , du courant I_{imp} imposé et du volume V du réacteur. (2)

Solution: Dans un réacteur fermé de volume constant et de composition uniforme,

$$v = -\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{I_{\text{imp}}}{z\mathcal{F}} \quad \text{soit} \quad c(t) = c_0 - \frac{1}{V} \frac{I_{\text{imp}}}{z\mathcal{F}} t$$

L'allure de la courbe courant-potentiel pour l'oxydation du phénol est représentée sur la figure (1).

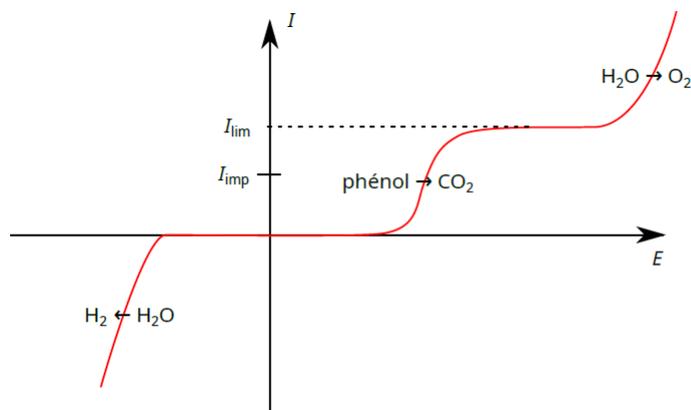


FIGURE 1 – Allure de la courbe courant-potentiel pour l'oxydation du phénol.

9. Indiquer à quoi correspond le palier observé pour l'oxydation du phénol. (1)

Solution: Le palier observé pour l'oxydation du phénol est un courant limite de diffusion du phénol vers l'anode.

Le courant limite associé à ce palier est donné par la relation :

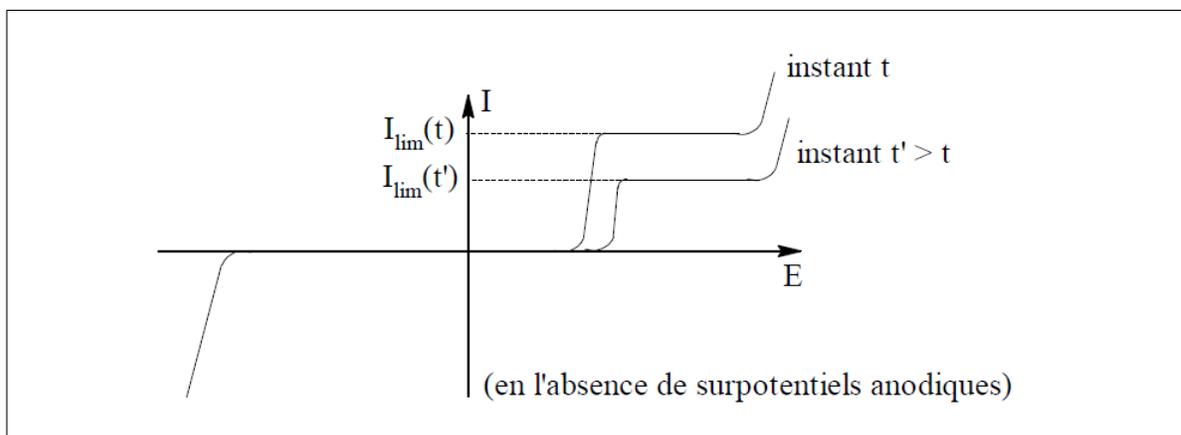
$$I_{\text{lim}} = nFAk_m c$$

où A est l'aire de l'électrode, k_m la constante cinétique de transport de matière vers l'électrode et c la concentration en phénol en solution.

10. En reproduisant le schéma de la figure (1), tracer l'évolution de la courbe courant-potentiel au fur et à mesure de l'électrolyse. (3)

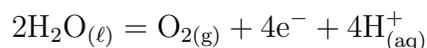
Solution: Au cours de l'électrolyse, le phénol, qui est réducteur, est consommé. Le milieu devient donc de moins en moins réducteur : le potentiel d'équilibre augmente au cours du temps.

L'intensité limite du courant de diffusion anodique étant proportionnelle à la concentration en réducteur, l'intensité limite du courant de diffusion diminue donc au cours de l'électrolyse, jusqu'à s'annuler lorsque tout le phénol est consommé.



11. En déduire qu'à partir d'un instant t_m , le rendement faradique n'est plus égal à 1 mais qu'il se déroule également une équation d'oxydation parasite sur l'électrode dont on donnera la demi-équation. (2)

Solution: À partir de l'instant t_m où I_{lim} devient plus petit que I_{imp} , l'oxydation de l'eau en dioxygène a lieu simultanément à l'oxydation du phénol selon l'équation de demi-réaction électronique :



La réaction peut donc être découpée en deux temps :

$$\begin{cases} t < t_m, & I_F = I_{imp} \text{ constant} \\ t = t_m, & I_F = I_{imp} = I_{lim} = nFAk_m c_m \\ t > t_m, & I_F \neq I_{imp} \text{ et } I_F = I_{lim} = nFAk_m c \end{cases}$$

La concentration en phénol à l'instant $t = t_m$ sera notée c_m .

12. Exprimer l'évolution de la concentration en phénol c lorsque $t > t_m$ dans un réacteur fermé. Réécrire cette expression en faisant apparaître le temps caractéristique du transfert de masse :

$$\tau_m = \frac{V}{Ak_m} \quad (3)$$

Solution: Lorsque t est supérieur à t_m , $v = \frac{I_F}{z\mathcal{F}} = \frac{Ak_m}{V}n_{\text{Red}} = \frac{n_{\text{Red}}}{\tau_m}$

Ainsi :

$$-\frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = \frac{n_{\text{Red}}}{\tau_m}$$

On a donc

$$\ln\left(\frac{n_{\text{Red}}(t)}{n_{\text{Red}}(t_m)}\right) = -\frac{t-t_m}{\tau_m}$$

soit

$$c(t) = c_m e^{-\frac{t-t_m}{\tau_m}}$$

13. Justifier que, par définition, le rendement faradique, lorsque $t > t_m$, s'exprime $r_F = \frac{I_{\text{lim}}}{I_{\text{imp}}}$.
En déduire l'expression du rendement faradique en fonction du temps pour $t > t_m$. (3)

Solution: Par définition, le rendement faradique s'écrit :

$$r_F = \frac{q_{\text{utile}}}{q_{\text{total}}}$$

Durant un intervalle de temps dt , l'intensité du courant utilisé pour la réaction chimique est égale à $I_F = I_{\text{lim}}$ et $q_{\text{utile}} = I_{\text{lim}}dt$.

Durant un intervalle de temps dt , l'intensité du courant débité par le générateur est égale à I_{imp} . $q_{\text{total}} = I_{\text{imp}}\Delta t$.

Le rendement faradique s'écrit donc :

$$r_F = \frac{I_{\text{lim}}}{I_{\text{imp}}}$$

Pour $t > t_m$, le rendement faradique s'écrit donc :

$$r_F = \frac{zFAt_m c}{I_{\text{imp}}}$$

Soit

$$r_F = \frac{zFAt_m c_m}{I_{\text{imp}}} e^{-\frac{t-t_m}{\tau_m}}$$

Les résultats obtenus expérimentalement pour la dépollution d'une solution de phénol et pour un courant imposé de 1,5 A, dans un réacteur de 250 mL et une électrode de surface 64 cm² sont présentés sur la figure (2).

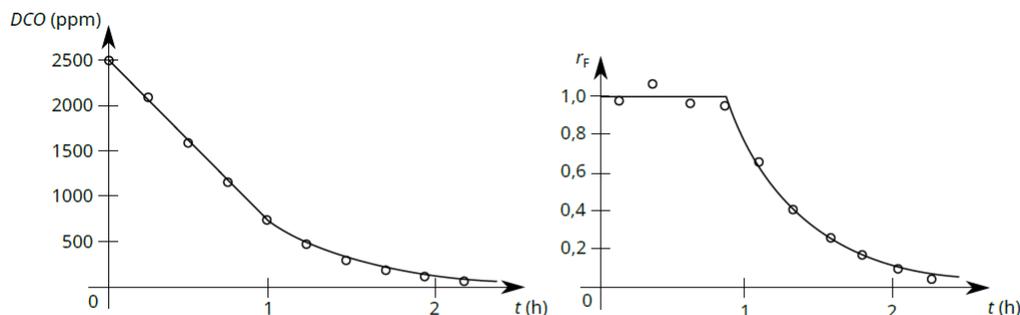


FIGURE 2 – Évolution de la demande chimique en oxygène DCO et du rendement faradique r_F en fonction du temps pour le phénol (○). En trait plein est représentée la prédiction théorique.

14. Commenter les deux courbes obtenues expérimentalement en comparant avec l'étude théorique précédente. (2)

Solution: Dans un premier temps, la demande chimique en oxygène décroît selon une loi affine. En effet, tant que $I_{\text{lim}} > I_{\text{imp}}$, la vitesse d'oxydation du phénol est constante. Or la demande chimique en oxygène est proportionnelle à la concentration de phénol.

Dans un second temps, lorsque $I_{\text{lim}} < I_{\text{imp}}$, la concentration en phénol décroît exponentiellement avec le temps. La demande chimique en oxygène est toujours proportionnelle à la concentration en phénol et suit donc une exponentielle décroissante.

Tant que $I_{\text{lim}} > I_{\text{imp}}$, seule l'oxydation du phénol a lieu : le rendement faradique est égal à 1.

Dès que $I_{\text{lim}} < I_{\text{imp}}$, l'oxydation de l'eau a lieu en même temps que l'oxydation du phénol. Le rendement faradique est donc inférieur à 1 et d'autant plus petit que la concentration de phénol est faible.

Comparaison entre un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston

Nous allons maintenant nous intéresser au cas des réacteurs ouverts. Les réacteurs seront supposés idéaux et le débit volumique d'entrée et de sortie sont égaux et seront notés Q .

Le réacteur fonctionne en mode potentiostatique avec un potentiel choisi de telle manière que la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de matière vers l'électrode

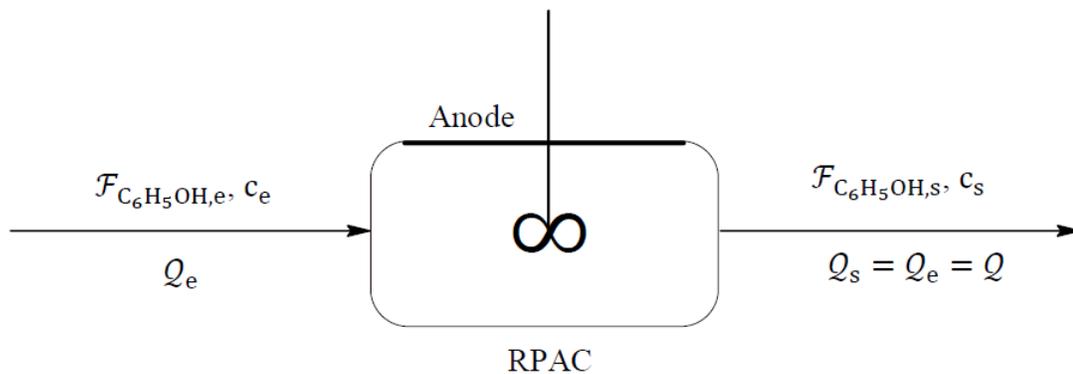
$$v = -\frac{dn_{\text{Red}}}{dt} = Ak_m c$$

où A est l'aire de l'électrode, k_m la constante cinétique de transport de matière et c la concentration en phénol.

Le facteur de performance du réacteur est défini comme $p = \frac{k_m A}{Q}$.

15. Faire un bilan de matière dans le réacteur parfaitement agité en régime permanent (RPAC). On supposera que l'électrode est entièrement immergée dans la solution et que la concentration dans le réacteur est homogène. En déduire l'expression de la concentration en sortie c_s en fonction de la concentration en entrée c_e et du facteur de performance p du réacteur. (5)

Solution:



Dans le réacteur parfaitement agité continu, la concentration de phénol au sein du réacteur est égale à la concentration de phénol en sortie. Ainsi $v = Ak_m c_s$.

Bilan de débit en quantité de matière dans le réacteur parfaitement agité en régime permanent :

$$\mathcal{F}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH},e} - v = \mathcal{F}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH},s}$$

$$Qc_e - Ak_m c_s = Qc_s$$

$$c_s = \frac{1}{1 + \frac{Ak_m}{Q}} c_e = \frac{1}{1 + p} c_e$$

16. En déduire l'expression du taux de conversion $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$ pour le réacteur parfaitement agité en fonction du facteur de performance p du réacteur. (1)

Solution:

$$X = \frac{c_e - c_s}{c_e} = \frac{p}{1 + p}$$

Pour le réacteur piston, on considère pour simplifier que l'anode est une plaque de largeur L et de longueur l et que l'écoulement a lieu le long de la longueur comme représenté sur la figure (3).

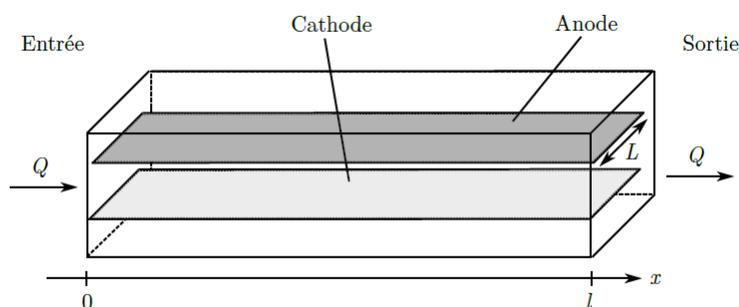
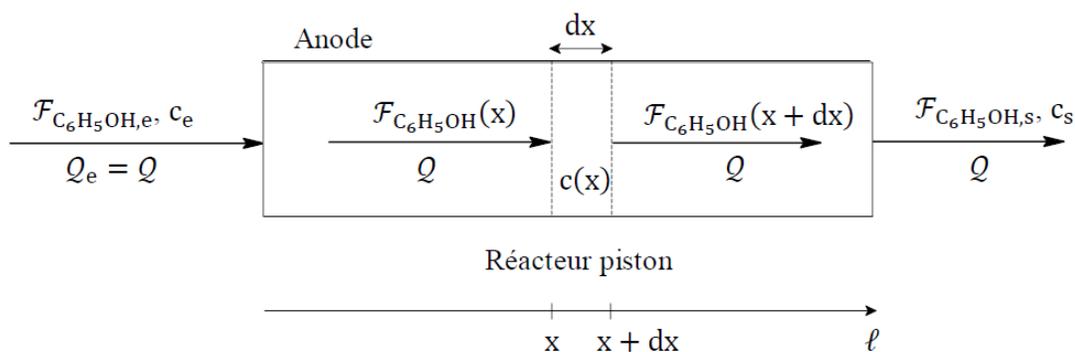


FIGURE 3 – Schéma de fonctionnement du réacteur piston.

17. Faire un bilan de matière au sein d'une couche élémentaire d'épaisseur dx . En déduire l'expression de la concentration en sortie c_s en fonction de la concentration en entrée c_e et du facteur de performance p du réacteur. (5)

Solution: On étudie une tranche du réacteur piston de longueur dx que l'on modélise par un réacteur ouvert parfaitement agité, au contact d'une anode d'aire $dA = Ldx$.



Bilan de débit en quantité de matière dans le réacteur piston :

$$\mathcal{F}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}(x) - v_{\text{surfac}}(x)Ldx = \mathcal{F}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}(x + dx)$$

$$v_{\text{surfac}}(x) = -\frac{1}{L} \frac{d\mathcal{F}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{dx}$$

Par ailleurs,

$$v_{\text{surfac}}(x) = k_m c(x)$$

Soit

$$k_m c = -\frac{Q}{L} \frac{dc}{dx}$$

Et

$$\frac{dc}{c} = -\frac{Lk_m}{Q} dx$$

En intégrant cette relation sur la longueur ℓ de l'anode :

$$\ln\left(\frac{c_s}{c_e}\right) = -\frac{Lk_m}{Q} \ell$$

L'aire A de l'électrode étant égale au produit de sa longueur ℓ et de sa largeur L :

$$\ln\left(\frac{c_s}{c_e}\right) = -\frac{Ak_m}{Q}$$

$$c_s = c_e e^{-p}$$

18. En déduire l'expression du taux de conversion $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$ pour le réacteur piston en fonction du facteur de performance p du réacteur. (1)

Solution: Le taux de conversion en sortie $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$ pour le réacteur piston est donc égal à :

$$X = 1 - e^{-p}$$

L'évolution théorique du taux de conversion X en fonction du facteur de performance p est présentée sur la figure (4).

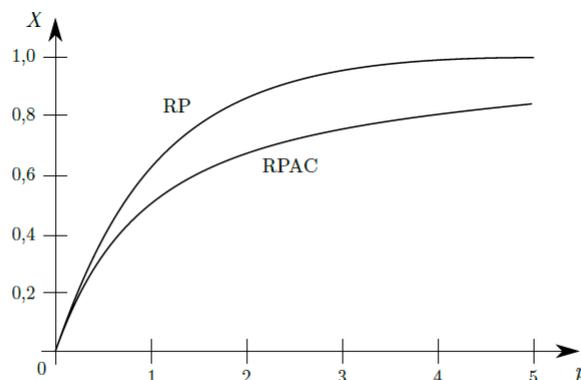


FIGURE 4 – Évolution du taux de conversion X dans un réacteur parfaitement agité (RPAC) et un réacteur piston (RP) en fonction du facteur de performance p .

19. Comparer les performances des deux réacteurs sur la base du graphique de la figure (4) et indiquer le réacteur a priori le plus adéquat pour dépolluer des effluents industriels. (3)

Solution: Pour le même débit volumique Q et pour une même aire A de l'anode, le taux de conversion X_{RP} en réacteur piston est meilleur que le taux de conversion X_{RPAC} en réacteur parfaitement agité continu.

Le réacteur piston convient donc mieux pour dépolluer des effluents industriels.

Ceci est normal car, à partir d'un même débit volumique Q en entrée et pour un même taux de conversion X_s en sortie et donc une même concentration c_s en sortie :

- Dans le réacteur ouvert parfaitement agité, la vitesse de la réaction est la même en tout point du réacteur $v_{RPAC} = k_m c_s$.
- Dans le réacteur piston, la vitesse décroît tout au long du réacteur jusqu'à sa valeur en sortie $v_{RP,s} = k_m c_s$.

L'utilisation d'un réacteur piston n'est souvent pas le meilleur choix pratique pour la dépollution des effluents. Tout d'abord la formation de bulles entraîne une homogénéisation du mélange, ce qui éloigne du comportement piston idéal et se rapproche plus du réacteur parfaitement agité. De plus, l'écoulement étant laminaire et parallèle aux électrodes, le flux de matière vers l'électrode est plus faible, ce qui diminue le facteur de performance.

Pour se rapprocher du comportement idéal, on préfère mettre n réacteurs en série qui peuvent être modélisés comme n réacteurs parfaitement agités en série. On notera c_i la

concentration en sortie du i -ème réacteur. Afin d'utiliser la même puissance électrique que pour un réacteur seul, les électrodes dans chacun des réacteurs sont de surface $A' = \frac{A}{n}$.

20. Exprimer c_{i+1} en fonction de c_i et en déduire que la concentration de sortie pour n réacteurs parfaitement agités en série est donnée par :

$$c_s = c_e \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-n} \quad (3)$$

Solution: On note respectivement $c_{e,i}$ et $c_{s,i}$ les concentrations en entrée et en sortie du $i^{\text{ème}}$ réacteur.

Comme établi précédemment,

$$c_{s,i} = \frac{1}{1 + p_i} c_{e,i}$$

Avec

$$p_i = \frac{k_m A'}{Qn} = \frac{k_m A}{Qn} = \frac{p}{n}$$

Or

$$\begin{cases} c_{e,1} = c_e \\ c_{e,i+1} = c_{s,i} \end{cases}$$

soit, par récurrence,

$$c_s = c_e \left(\frac{1}{1 + \frac{p}{n}}\right)^n$$

21. En déduire lorsque n est très grand que le comportement de n réacteurs parfaitement agités est équivalent à celui d'un réacteur piston. (3)

Solution: Pour $n \rightarrow +\infty$, $\ln \left(\left(\frac{1}{1 + \frac{p}{n}} \right)^n \right) \sim -p$

Soit

$$c_s = c_e e^{-p}$$

D'après le résultat de la question 17, pour $n \gg 1$, le comportement de n réacteurs parfaitement agités continus en série est équivalent à celui d'un réacteur piston.

Ce résultat est évident : un réacteur piston est modélisé comme une cascade infinie de microréacteurs ouverts parfaitement agités.

La dépollution d'une eau contenant du phénol a été étudiée dans un réacteur composé de 10 cellules d'électrolyse en série. Pour s'assurer que chaque cellule se comporte comme un réacteur parfaitement agité, les entrées et sorties sont alternativement en haut et en bas des cellules pour générer la convection, comme représenté sur la figure (5). Le réacteur a un volume de 8,4 L.

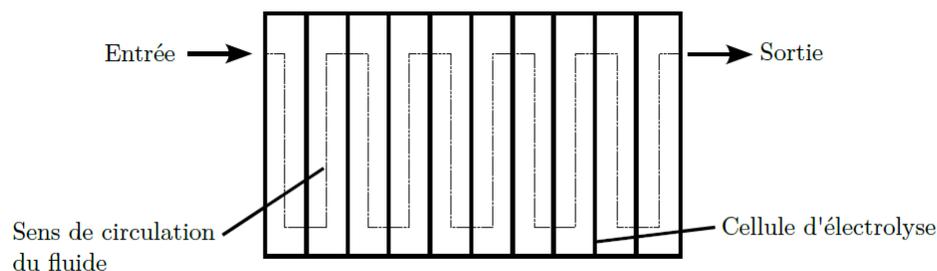


FIGURE 5 – Schéma du réacteur expérimental utilisé.

Tout d'abord, une première expérience est menée pour vérifier si le dégagement gazeux produit lors de la réaction d'oxydation ne perturbe pas le temps de passage dans le réacteur et si les réacteurs sont bien des réacteurs parfaitement agités. Pour cela, un traceur est injecté dans le réacteur et on mesure la distribution E du temps t que met ce traceur pour traverser le réacteur, aussi appelé temps de séjour, avec électrolyse et sans électrolyse. Les résultats obtenus pour un débit de $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ sont donnés sur la figure (6).

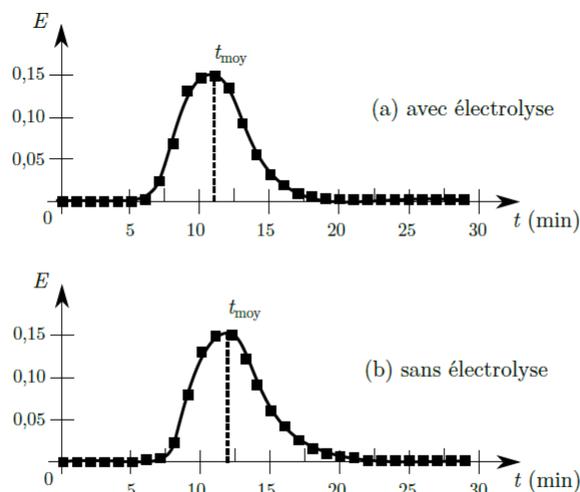


FIGURE 6 – Distribution du temps de séjour du traceur dans le réacteur en fonction du temps avec électrolyse (a) et sans électrolyse (b).

22. Calculer le temps de passage théorique pour le réacteur puis montrer que les résultats obtenus lors de la manipulation sans électrolyse permettent de montrer que les réacteurs se comportent bien comme des réacteurs parfaitement agités. (2)

Solution:

$$\tau = \frac{V}{Q_e} = 0.21 \text{ h} = 12.6 \text{ min}$$

Dans un réacteur parfaitement agité continu, le temps de séjour moyen est égal au temps de passage, ce qui est effectivement le cas ici.

23. Comparer les résultats obtenus avec et sans électrolyse pour vérifier si le dégagement gazeux produit lors de la réaction d'oxydation ne perturbe pas le fonctionnement du réacteur. Proposer une explication à la différence observée entre les deux temps moyens de sortie. (2)

Solution: Avec électrolyse, le temps de séjour moyen est plus petit que le temps de passage : le fonctionnement du réacteur est donc perturbé.

Le dégagement gazeux s'accompagne en effet d'une diminution du volume du milieu réactionnel, et donc du temps de séjour moyen $\frac{V'}{Q}$ avec $V' < V$.

Une première expérience de dépollution est menée avec une concentration de départ en phénol de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, un courant surfacique de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ et un temps de passage dans le réacteur de 100 min. L'évolution de la concentration en phénol, exprimée en demande chimique en oxygène DCO , en fonction de la cellule est donnée sur la figure (7).

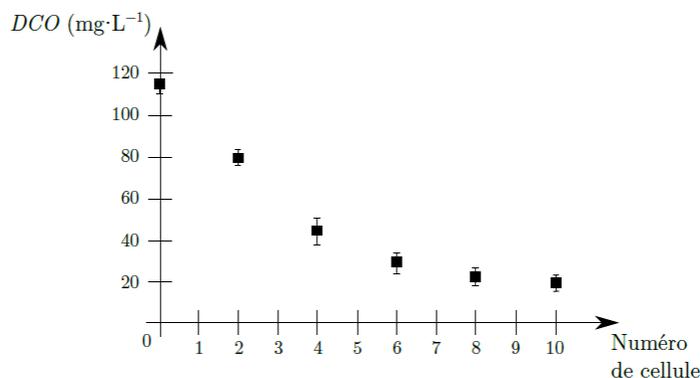


FIGURE 7 – Evolution de la demande chimique en oxygène en fonction des différentes cellules.

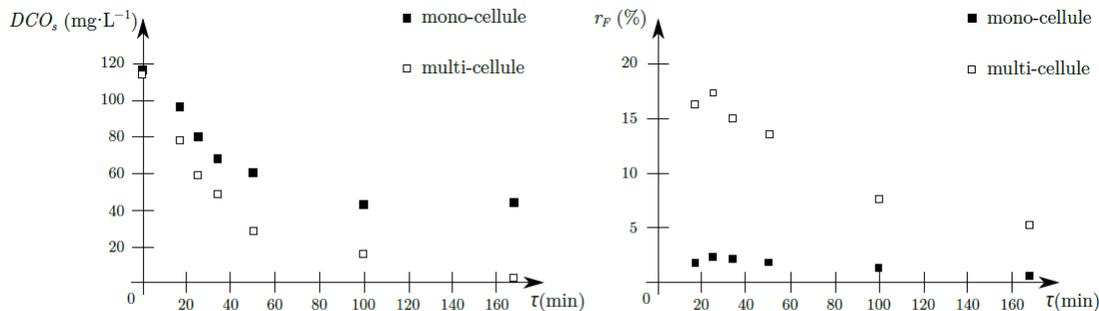
24. Commenter l'évolution obtenue pour la concentration en phénol dans les différentes cellules et de la performance de ce type de réacteur composé de cellules en série en vue de son objectif de dépollution d'effluents industriels. (2)

Solution: La dépollution est d'autant plus efficace que la DCO est faible.

Comme on l'a établi à la question 20, la dépollution est plus efficace lorsqu'on utilise n réacteurs parfaitement agités continus en série d'aire $A' = \frac{A}{n}$ que lorsqu'on utilise un seul réacteur parfaitement agité continu d'aire A .

Comme on l'a établi à la question 21, pour n suffisamment grand, le taux de conversion en sortie atteint une valeur asymptotique égale à $1 - e^{-p}$.

Plusieurs débits et plusieurs concentrations de départ en phénol ont été ensuite testés à la fois pour le RPAC seul avec une seule cellule d'électrolyse, noté mono-cellule dans la suite et pour le réacteur composé de dix cellules d'électrolyse en série étudié précédemment, noté multi-cellule dans la suite. Les résultats obtenus sont représentés respectivement sur les figures (8) et (9). On rappelle que les expressions de la demande chimique en oxygène DCO et du rendement faradique r_F ont été étudiées dans les questions (2) à (5).

FIGURE 8 – Évolution de la demande chimique en oxygène en sortie du réacteur et du rendement faradique en fonction du temps de passage pour une concentration initiale en phénol de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour un RPAC seul (\square) et pour le réacteur constitué de RPAC en série (\blacksquare).

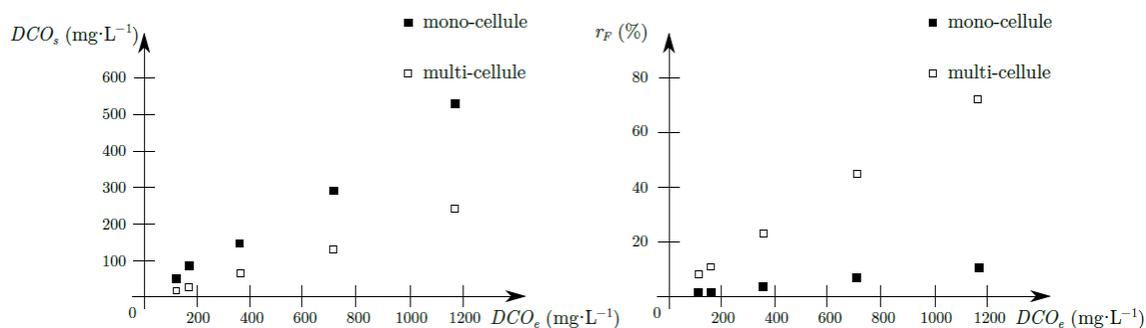


FIGURE 9 – Évolution de la demande chimique en oxygène en sortie et du rendement faradique en fonction de la demande chimique en oxygène en entrée pour un temps de passage de 100 min.

25. Commenter l'évolution de la concentration en phénol en fonction du temps de passage dans le réacteur. Justifier le choix d'utiliser un temps de passage de 100 min lors de l'étude de l'influence de la concentration de départ en phénol. (1)

Solution: On observe sur la 1^{ère} courbe de la figure 8 que la concentration en phénol décroît lorsque le temps de passage $\tau = \frac{V}{Q_e}$ augmente, mais de moins en moins vite. Pour une valeur du débit volumique Q_e en entrée, le volume V du milieu réactionnel croît en effet proportionnellement au temps de passage τ , permettant d'atteindre un plus grand taux de conversion en sortie du réacteur.

On choisit un temps de passage égal à 100 min, ce qui permet d'avoir une dépollution effective (forte diminution de la DCO). En revanche, on évite de choisir une durée plus longue car le rendement faradique devient alors très faible, et le procédé devient plus coûteux d'un point de vue énergétique.

26. Justifier que les résultats expérimentaux obtenus lors de la variation de la concentration en phénol de la solution à dépolluer présentés sur la figure (9) sont bien cohérents avec l'étude théorique précédente menée précédemment dans les questions (15) à (21). Aucune application numérique n'est attendue dans cette question. (2)

Solution: À la question 15, on a montré que pour un réacteur parfaitement agité continu la concentration de phénol en sortie est proportionnelle à la concentration en phénol en entrée, le coefficient de proportionnalité étant compris entre 0 et 1. C'est bien ce qu'on retrouve pour le réacteur mono-cellule.

À la question 20, on a montré que la dépollution est plus efficace lorsqu'on utilisait n réacteurs ouverts parfaitement agités en série d'aire $A' = \frac{A}{n}$ plutôt qu'un seul réacteur ouvert parfaitement agité d'aire A . C'est bien ce qu'on retrouve quand on compare les deux courbes.

27. Indiquer finalement, à partir des résultats des deux études expérimentales présentées sur les figures (8) et (9), quel type de réacteur est le plus efficace afin de dépolluer des effluents industriels contenant du phénol. (2)

Solution: Pour dépolluer les effluents industriels contenant du phénol, on a intérêt d'utiliser un réacteur multicellules et, idéalement, un réacteur piston.

En effet, en termes de dimensionnement, l'aire totale des anodes est plus faible lorsqu'on cherche à obtenir un taux de conversion en sortie donné, les conditions en entrée étant les mêmes.

Par ailleurs, pour une concentration donnée de polluant en entrée, le rendement faradique est meilleur avec un réacteur multi-cellules, ce qui réduit la dépense énergétique.

2 Utilisation de réacteurs électrochimiques en synthèse organique [ENS LYON PC 2024]

Les réacteurs électrochimiques sont couramment utilisés pour synthétiser des molécules organiques par oxydation ou par réduction de composés naturels. Cependant, ils sont plus difficiles à utiliser pour créer des liaisons carbone-carbone, car ce type de réaction demande de mettre en jeu deux molécules. Il faut donc utiliser un dispositif capable d'oxyder ou de réduire une molécule sans oxyder ou réduire l'autre réactif.

On s'intéresse à la réaction entre le substrat **1** ($E_{\text{red}} = -2,20 \text{ V/ref}$) avec le benzaldéhyde **2** ($E_{\text{red}} = -1,52 \text{ V/ref}$), dont l'équation est donnée sur la figure (10), où E_{red} désignent les potentiels à partir desquels les réductions sont observées en tenant compte des surpotentiels sur la cathode. L'électrolyte utilisé ici est un électrolyte organique le perchlorate de tétrabutylammonium ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$).

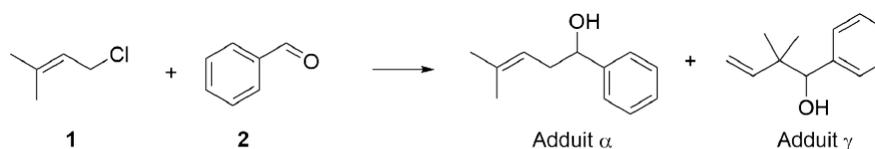


FIGURE 10 – Équation bilan de la réaction d'allylation du benzaldéhyde.

La réaction est régiosélective et peut former deux produits : soit l'adduit $-\alpha$, soit l'adduit $-\gamma$.

28. Donner les noms en nomenclature officielle du substrat **1** de départ ainsi que des deux adduits α et γ . (3)

Solution: Substrat **1**: 1-chloro-3-méthylprop-2-ène

Adduit α : 4-méthyl-1-phénylpent-3-én-1-ol

Adduit β : 2,2-diméthyl-1-phénylbut-3-én-1-ol

29. La réduction de **1** par électrolyse conduit à un carbanion que l'on notera **1'** et au départ de l'ion chlorure Cl^- . Donner la demi-équation électronique de la réduction et représenter les différentes formes mésomères pour le carbanion **1'**.

(2)

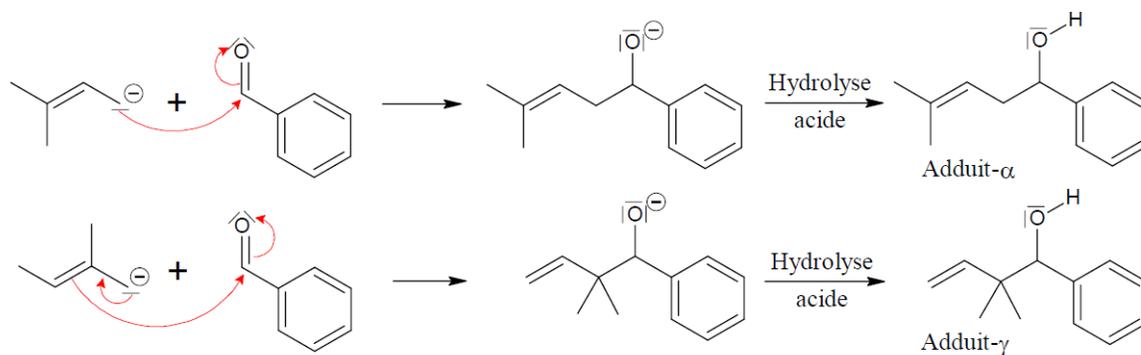
Solution:



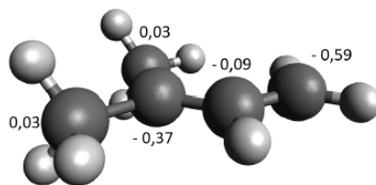
30. Montrer que la réaction entre **1'** et **2** peut conduire aux deux adduits α et γ . Indiquer le nom de la réaction mise en jeu ainsi que son mécanisme pour chacun des deux adduits.

(3)

Solution: Le carbanion **1'** possède deux sites nucléophiles. Son addition sur l'aldéhyde **2** est une addition nucléophile.

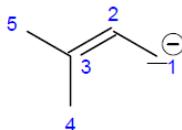


Les charges partielles des atomes de carbone du carbanion **1'** sont représentées sur la figure (11).

FIGURE 11 – Charges partielles des atomes de carbone dans le carbanion **1'**.

31. Indiquer le site du carbanion **1'** qui aura la plus grande interaction avec l'électrolyte perchlorate de tétrabutylammonium ($C_4H_9N^+ \cdot ClO_4^-$). En déduire quel carbone présente le caractère nucléophile le plus important du carbanion **1'** en solution, en présence de perchlorate de tétrabutylammonium. (3)

Solution:



C'est l'atome de carbone 1 qui porte la charge partielle la plus petite (la plus négative) qui a l'interaction la plus forte avec l'électrolyte. Cela réduit sa nucléophilie.

En présence d'ions tétrabutylammonium, dans l'hypothèse d'un contrôle de charge, c'est donc l'atome de carbone 3 qui est le plus nucléophile.

32. Indiquer, en justifiant, l'adduit qui est formé majoritairement lors de la réaction entre le carbanion **1'** et **2** en présence de perchlorate de tétrabutylammonium. (1)

Solution: En supposant que la réaction est sous contrôle de charge, c'est l'adduit- γ qui est formé majoritairement.

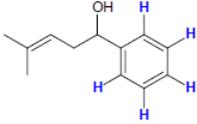
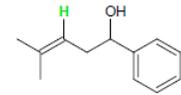
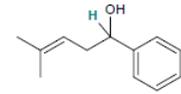
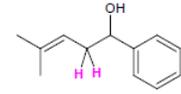
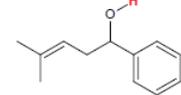
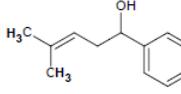
Lorsque c'est l'aldéhyde qui est réduit, la réaction passe par un mécanisme radicalaire. Le spectre RMN 1H du composé obtenu majoritaire présente les signaux suivants :

$$\delta(\text{ppm}) : 7,40 - 7,23(\text{m}, 5 \text{ H}), 5,15(\text{m}, 1 \text{ H}), 4,68(\text{m}, 1 \text{ H}), 2,43(\text{m}, 2 \text{ H}), \\ 1,83(\text{singulet large}, 1 \text{ H}), 1,72(\text{s}, 3 \text{ H}), 1,61(\text{s}, 3 \text{ H}).$$

33. En utilisant le spectre RMN 1H , identifier l'adduit formé majoritairement lorsque l'aldéhyde est réduit. Attribuer les différents signaux observés en justifiant soigneusement. (5)

Solution:

Le spectre de RMN ^1H du produit ne présente qu'un unique signal correspondant au noyau d'un atome d'hydrogène éthylénique (5,15ppm, m, 1H). L'adduit majoritaire lorsque l'aldéhyde est réduit est donc l'adduit- α .

| Déplacement chimique | Multiplicité | Intégration | Attribution |
|----------------------|---------------------|-------------|--|
| 7.40-7.23 ppm | m | 5H |  |
| 5.15 ppm | m | 1H |  |
| 4.68 ppm | m | 1H |  |
| 2.43 ppm | m | 2H |  |
| 1.83 ppm | singulet large | 1H |  |
| 1.72 ppm ; 1.61 ppm | singulet ; singulet | 3H ; 3H |  |

La synthèse est effectuée tout d'abord dans un réacteur fermé. Une solution contenant les deux composés de départ, avec une concentration de $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le composé **1** et de $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le composé **2** et $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour l'électrolyte le perchlorate de tétrabutylammonium dans le HMPA (hexaméthylphosphoramide) sous un courant surfacique de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a conduit à la formation de 71% de l'adduit α et de 29% de l'adduit γ .

34. Au vu des résultats précédents, et des potentiels de réduction des deux espèces, proposer une explication à la sélectivité observée.

(1)

Solution: D'après les valeurs de E_{red} , le substrat 1 est plus difficile à réduire que le substrat 2. D'après les réponses aux questions 32 et 33, l'adduit- α est obtenu majoritairement par rapport à l'adduit- γ .

Afin de mieux contrôler la sélectivité, des études ont été menées dans un réacteur piston à double entrée. Les deux composés de départ sont contenus dans deux solutions différentes qui sont injectées de part et d'autre du réacteur comme illustré sur la figure (12). Les écoulements des solutions A et B se font par écoulement en couette plan, ce qui implique que les deux solutions ne se mélangent pas.

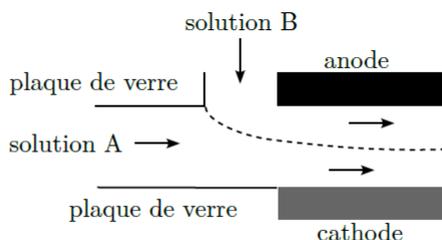


FIGURE 12 – Schéma du réacteur électrochimique utilisé pour l'étude de la réaction chimique.

Lorsque la solution A contient le dérivé chloré **1** et la solution B contient l'aldéhyde **2**, on obtient 13% d'adduit α et 87% d'adduit γ . Au contraire, lorsque la solution A contient l'aldéhyde **2** et la solution B contient le dérivé chloré **1**, on obtient 91% d'adduit α et 9% d'adduit γ .

35. En utilisant les résultats des questions précédentes, justifier les résultats obtenus expérimentalement. (2)

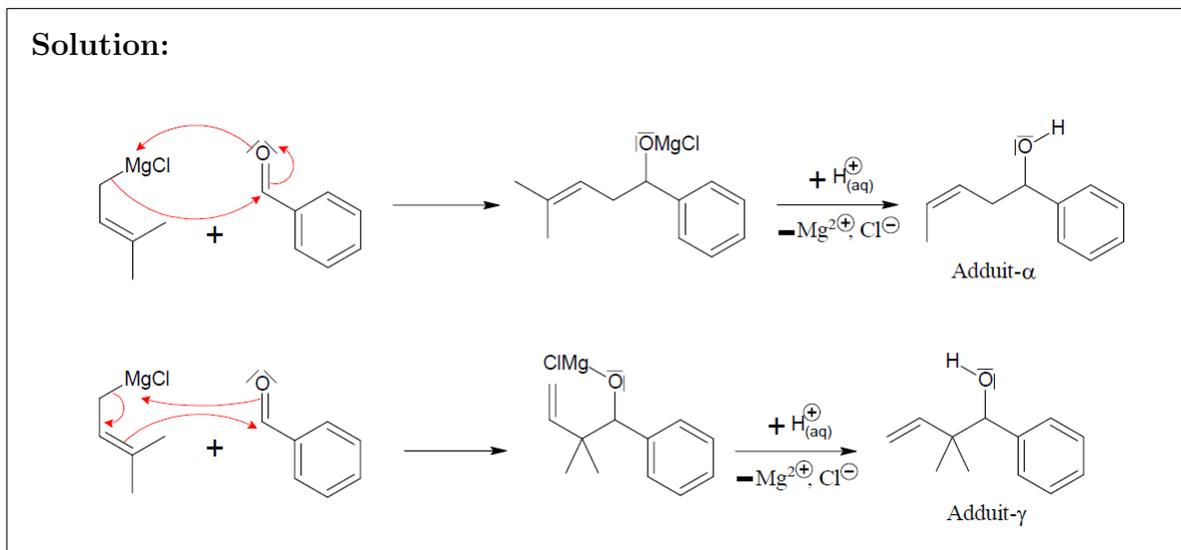
Solution: La réduction a lieu à la cathode, contre laquelle s'écoule la solution **A**.

Lorsque le substrat **1** est présent dans la solution **A**, il est réduit majoritairement, conduisant ainsi à l'adduit- γ (cf. question 32), ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

Lorsque le substrat **2** est présent dans la solution **A**, il est réduit majoritairement, conduisant ainsi à l'adduit- α (cf. question 33), ce qui est conforme aux résultats expérimentaux.

Il est possible d'envisager la synthèse de l'adduit α sans électrolyse en passant par un organomagnésien. Cependant, l'addition de l'organomagnésien formé à partir du composé **1** sur le benzaldéhyde **2** conduit, après hydrolyse, à un mélange des adduits α et γ .

36. Proposer un mécanisme pour la formation de chacun des adduits à partir de l'organo-magnésien dérivé du composé **1**. (4)



37. Indiquer les avantages de l'utilisation de l'électrolyse en réacteur piston plutôt que la séquence réactionnelle proposée à la question précédente. (2)

Solution: L'électrolyse en réacteur piston permet de contrôler la sélectivité de la réaction tout en bénéficiant des atouts des réacteurs continus évoqués à la question 1.

Le choix d'un réacteur piston plutôt qu'un réacteur continu parfaitement agité est aussi question de dimensionnement : les conditions en entrée étant fixées, un réacteur piston nécessite des électrodes d'aire plus petite pour obtenir en sortie un taux de conversion donné.

Annexe

- **Masses molaires :**

$$M_{O_2} = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{phénol}} = 94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Constante de Faraday :**

$$F = 9,6 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Données spectroscopiques :** Les données spectroscopiques indiquées pour la RMN¹H correspondent aux déplacements chimiques δ en ppm. Les déplacements sont des déplacements moyens donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les molécules.
- **Légende :** Ar = aromatique.

