

DS de chimie 3 – 12 Décembre 2025

Sujet 1

▪ Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Toute réponse doit être justifiée ; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points .

Les expressions littérales sont systématiquement attendues .

▪ Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

▪ *L'utilisation de la calculatrice est autorisée.*

• Une **présentation soignée est attendue** : écriture nette, absence de ratures, **résultats encadrés** , rappel des numéros de questions , espace entre 2 réponses pour aérer la copie .

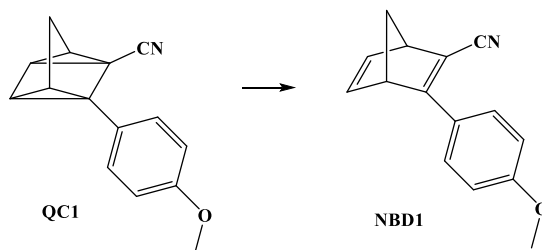
☞ **Le non respect de ces consignes de présentation entrainera l'absence de correction et d'évaluation de la copie .**

Le sujet est composé de quatre parties totalement indépendantes et à l'intérieur de chaque partie .

Les données nécessaires à la résolution de certaines questions sont indiquées à la fin de chaque partie.

Première partie : Deux applications des procédés continus

Premier exemple : On s'intéresse à la réaction d'isomérisation d'un quadricyclane QC1 en un dérivé du norbornadiène NBD1 dont les formules sont représentées ci-dessous .



Q1. Indiquer le nombre d'insaturation des deux composés QC1 et NBD1 et préciser la relation d'isomérisation entre eux deux .

Une expérience est réalisée en solution dans le toluène dans un réacteur ouvert calorifugé modélisé par un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) avec les caractéristiques suivantes :

Débit volumique : $D_v = 5 \text{ mL.h}^{-1}$

Réacteur : cylindre de diamètre 0,1 cm et de longueur 1 cm

Concentration d'entrée du réactif : $C_0 = 1,1 \text{ mol-L}^{-1}$

Température d'entrée du réacteur T_e : 20 °C

On cherche à déterminer la température atteinte dans le réacteur, notée T .

Q2. On note τ le temps de passage de la solution dans le réacteur. Exprimer et estimer τ en fonction des caractéristiques du réacteur.

Q3. Exprimer la vitesse v de réaction de QC1 vers NBD1 en fonction du taux de conversion de QC1 noté X de la constante de vitesse k et de la concentration C_0 , la réaction est supposée d'ordre 1.

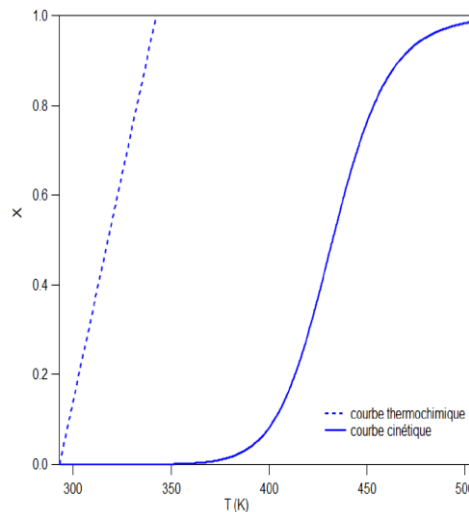
Q4. Par un bilan de matière, montrer que : $C_0 - v \tau = C_0 (1 - X)$

Q5. En déduire l'expression de X en fonction de k et τ uniquement, puis en fonction de T , τ et de toute autre donnée du problème jugée pertinente.

Q6. En effectuant un bilan thermique, montrer que $X = \frac{K}{C_0 \Delta_r H^\circ} (T_e - T)$

K est une constante à exprimer en fonction des caractéristiques du système.

Un code Python permet de tracer les deux courbes (cinétique et thermodynamique) déterminées précédemment ; le graphique obtenu est le suivant :



Graphique affiché après l'exécution du script Python.

Q7. Commenter le graphe précédent et en déduire si une élévation significative de température est possible dans ces conditions expérimentales.

Deuxième exemple :

La chambre de combustion d'une turbine à gaz est alimentée par un gazoduc qui fournit du gaz naturel avec un débit massique constant $D_{m,gn} = 9,66 \text{ kgs}^{-1}$, sous une pression de 12 bar et une température $T_0 = 298 \text{ K}$. On assimile dans la suite le gaz naturel à du méthane pur (CH_4). Le dioxygène nécessaire à la combustion est apporté par de l'air atmosphérique, comprimé sous une pression de 12 bar à la température de 298 K par un compresseur solidaire de l'axe de la turbine, avec un débit massique réglable noté $D_{m,air}$.

Le réacteur, parfaitement calorifugé, permet ainsi la combustion en continu et en régime stationnaire du méthane par le dioxygène de l'air à la pression constante de 12 bar. Les gaz issus de cette combustion sortent du réacteur à température élevée pour pouvoir faire tourner une turbine.

Q8. Écrire l'équation bilan de la combustion du méthane par le dioxygène, sachant que la réaction ne produit que de l'eau et du dioxyde de carbone sous forme gazeuse. On prendra un coefficient stoechiométrique unitaire pour le méthane.

On supposera dans la suite que cette réaction est quantitative.

Q9. Calculer le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du méthane, noté q_{gn} , défini comme l'énergie thermique par unité de masse de méthane libérée par la combustion du méthane sous pression constante à 298 K.

Q10. Déterminer le débit massique d'air D_{m0} permettant de réaliser la combustion dans les proportions stoechiométriques, puis la puissance thermique P_{th0} libérée par la réaction dans ces conditions.

Q11. Effectuer un bilan détaillé d'enthalpie et exprimer, en fonction de q_{gn} et des données, la température des gaz en sortie de la chambre de combustion pour un débit massique d'air D_{m0} .

Compte tenu des variations de température il n'est pas possible de négliger l'influence de la température sur l'enthalpie de réaction.

Calculer la valeur de la température de sortie et commenter la valeur obtenue.

Données

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$,

L'air atmosphérique est constitué à 4/5 de diazote et à 1/5 de dioxygène en proportions molaires.

Enthalpie standard de formation et entropie molaire standard à 298 K :

Espèce	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-74,9	- 393,5		- 241,8
$S_m^\circ \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	186,2	213,8	205,0	188,7

Capacités thermiques molaires à pression constante à 298 K :

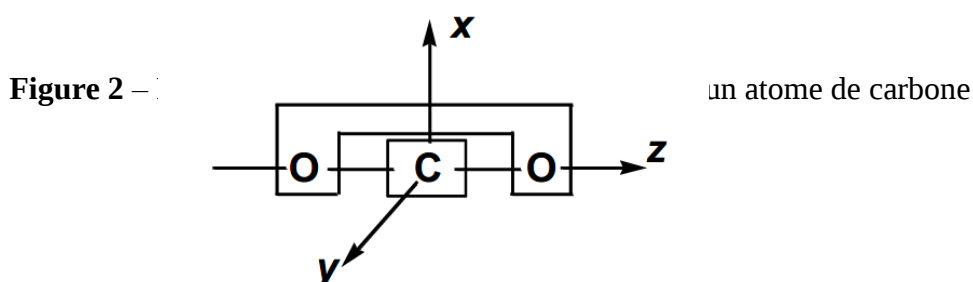
Espèce	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$C_{pm} \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	35,7	37,1	29,1	29,4	29,1	33,6	28,8

Deuxième partie : Application du modèle quantique à la détermination de la structure électronique d'entités moléculaire

Premier exemple : Dioxyde de carbone

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et les dérèglements qu'il engendre, la plupart des pays industrialisés tentent de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre parmi lesquels figure le dioxyde de carbone. Pour mieux comprendre certaines propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone, le diagramme énergétique de ses orbitales moléculaires (OM) est construit par la méthode des fragments.

À cette fin, la molécule est fragmentée en un fragment O_2 « étiré » et un atome de carbone représentés **figure 2**. L'axe internucléaire $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ est nommé Oz, l'atome de carbone étant placé à l'origine d'un repère orthonormé.



Le diagramme énergétique des OM du fragment O2 « étiré » est supposé sans interaction s – p. Les valeurs des énergies des OA de valence du carbone, de celles des OM du fragment O2 « étiré » et du dioxyde de carbone sont disponibles en fin du problème 1, **tableaux 1 à 3**.

Q12. Représenter l'allure conventionnelle des OA de valence du carbone. Rappeler les valeurs des nombres quantiques associées à chacune de ces OA de valence.

Q13. Représenter le diagramme énergétique du fragment O2 « étiré » et l'allure conventionnelle des OM associées aux niveaux d'énergie. Préciser la nature σ ou π ainsi que le caractère liant ou anti-liant des OM.

Q14. Comparer qualitativement les niveaux d'énergie des OM du fragment O2 « étiré » à celles des OA dont elles sont issues.

Q15. Déterminer les propriétés de symétrie des OA du carbone et des OM du fragment O2 « étiré » par rapport aux plans (Oxy), (Oxz) et (Oyz). En déduire les interactions possibles entre ces orbitales.

Q16. Construire le diagramme énergétique des OM de type π uniquement du dioxyde de carbone. Expliquer pourquoi les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans CO2 et CO2⁺ ont des valeurs comparables (respectivement 118 pm et 116 pm). On admet que les OM de type π sont remplies par 8 électrons dans le cas du dioxyde de carbone.

Q17. Nommer l'orbitale frontalière du CO2 à considérer pour rendre compte de la formation d'acide carbonique H2CO3 lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau (cf. partie suivante). Proposer un mécanisme pour sa formation.

Deuxième exemple : le complexe [Pd(PPh₃)₄]

Une première étude orbitale du complexe tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) [Pd(PPh₃)₄] (figure 4) est proposée ci-dessous.

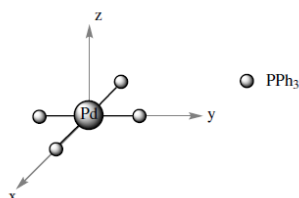


FIGURE 4 – Représentation simplifiée du complexe [Pd(PPh₃)₄] en géométrie plan carré.

Q18. Donner la configuration électronique du palladium (Z = 46) et identifier ses électrons de valence.

Les orbitales du fragment (PPh₃)₄ en géométrie plan carré sont données sur la figure 5 ci-dessous :

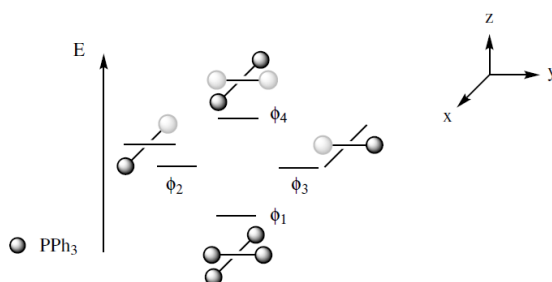
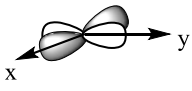
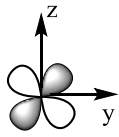
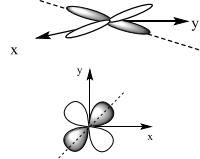
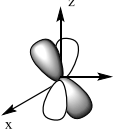


FIGURE 5 – Diagramme d'orbitales moléculaires du fragment (PPh₃)₄ en géométrie plan carré.

On rappelle la représentation conventionnelle des orbitales d du palladium :

dz^2	dx^2-y^2		dyz	dxy	dxz
					

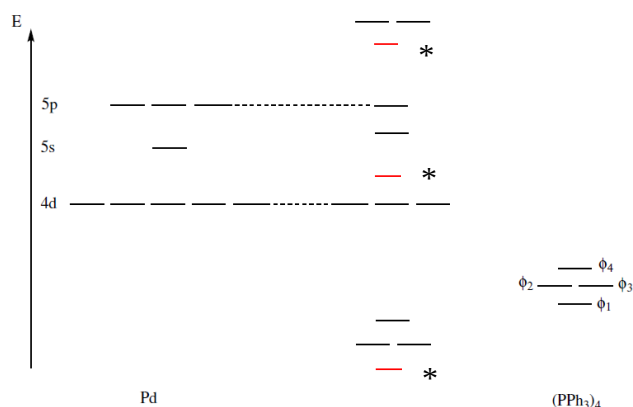
Q19. Analyser les symétries selon les plans Oxy, Oyz et Oxz ainsi que l'axe de rotation Oz (rotation de 90°) des orbitales 4d, 5s et 5p du métal ainsi que les orbitales Φ_i ($i=1-4$) du fragment $(PPh_3)_4$.

On présentera les résultats dans un tableau du type :

	5s	5p _x	5p _y Φ_3	Φ_4
Oxy				
Oyz				
Oxz				
Axe				

Q20. Identifier les recouvrements possibles entre ces différentes orbitales.

Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[Pd(PPh_3)_4]$ est représenté ci-dessous . Les orbitales repérées par * sont issues d'un recouvrement à trois orbitales.

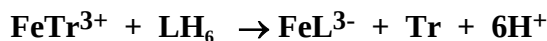


Q21. Identifier pour chacune des orbitales moléculaires du complexe $[Pd(PPh_3)_4]$ les différentes orbitales dont elles sont issues. Aucune représentation des orbitales n'est attendue. On pourra noter OMi ($i=1$ à 13) les orbitales moléculaires du complexe, en partant du bas.

Troisième partie : Cinétique de l'échange du fer entre deux ligands

On s'intéresse au mécanisme de la réaction d'échange du fer entre deux ligands : l'entérobactine (Ent ou LH₆) et la transferrine (Tr)

Etant donné les conditions de pH dans lesquelles on se place, on la considère comme totale. Le but de cette étude est de savoir si durant l'échange d'ions Fe³⁺ entre les deux ligands différents il y a formation d'un intermédiaire Tr-Fe-Ent.



Pour mesurer la vitesse d'échange entre la transferrine et l'entérobactine, on réalise l'expérience suivante : on mélange à t=0 une solution de transferrine saturée en fer avec un large excès d'entérobactine et on enregistre à différents le spectre UV-Visible entre 400 et 700 nm. On note A_t l'absorbance à 520 nm au temps t. Au bout d'un certain temps le spectre enregistré ne varie plus et l'absorbance à 520 nm est alors notée A_∞. Le tableau donne les valeurs de A_t pour une concentration initiale en entérobactine L₀ = 10⁻⁴ molL⁻¹.

instants (min)	0	100	200	400	700	1400	∞
A _t	0,290	0,395	0,485	0,605	0,715	0,805	0,830
$\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$	1,000	0,806	0,639	0,417	0,213	0,046	

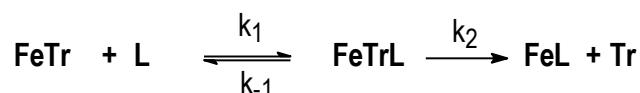
Q22. On supposera pour simplifier qu'à 520 nm la transferrine Tr et l'entérobactine libre n'absorbent pas et que seuls les complexes de Fe³⁺, FeTr³⁺ et FeL³⁻ absorbent avec des coefficients d'extinction molaires respectifs ε_{FeTr} et ε_{FeL}.

Quelle relation lie $\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$, la concentration en FeTr³⁺ et la concentration initiale [FeTr³⁺]₀ ?

Q23. Quel est l'ordre apparent de la réaction d'échange? Calculer sa constante apparente k_{obs}. Dans les conditions de l'expérience décrite, quel est le temps de demi-vie de la transferrine FeTr³⁺ ?

Q24. Donner l'expression de la vitesse initiale de la réaction d'échange. On recommence la mesure de l'absorbance pour différentes concentrations L₀. Pendant une période d'une centaine de minutes, $\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$ décroît linéairement en fonction du temps. Exprimer la pente de ces droites en fonction de k_{obs}.

Q25. On suppose que le schéma réactionnel est le suivant (charges et protons sont volontairement omis pour ne pas alourdir l'écriture des concentrations) :



FeTrL est un complexe ternaire entre le fer, l'entérobactine et la transferrine. Ce type de schéma, avec formation d'un complexe intermédiaire, donne lieu à un type de cinétique classique. Laquelle? Donner la vitesse d'apparition de FeL en fonction de k₂ et [FeTrL].

Q26. Rappeler en quoi consiste le principe de l'état quasi-stationnaire et l'appliquer à l'intermédiaire FeTrL. Exprimer la concentration de ce dernier complexe en fonction de [FeTr], [L] et des différentes constantes cinétiques.

Q27. On s'intéresse à la cinétique de la réaction dans les premiers instants et on supposera que peu de Tr s'est formé. Toujours dans le cadre de l'hypothèse de l'état stationnaire, exprimer la concentration de l'intermédiaire en fonction de $[L]$, de $[FeTr]_0$ et exprimer la vitesse de formation de FeL. Quelle relation relie kobs et cette vitesse?

Q28. On réalise une série de mesures de kobs pour différentes concentrations initiales L_0 en entérobactine.

Indiquer quel graphe il faudrait tracer pour obtenir les valeurs k_2 et du rapport $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$; expliquer.

Quatrième partie : synthèse du méthanol

Le dioxyde de zirconium ZrO_2 ou zircon, est considéré, au même titre que le charbon solide $C(s)$, comme un support stable de différents catalyseurs métalliques¹² et permet une dispersion optimale des métaux déposés. La zircon est ainsi utilisée, en tant que co-catalyseur dans la réaction (1), transformant en phase gazeuse le dioxyde de carbone en méthanol. L'oxyde de zinc ZnO et le cuivre métallique Cu solides sont les catalyseurs de la réaction (1), modélisée par l'équation-bilan ci-dessous:



Déterminer la variance d'un système physico-chimique siège de la réaction (1). Que devient cette valeur si le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3 (proportion stœchiométrique de la réaction(1))?

Q29. Calculer, à 300 K, les valeurs de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{(1)}$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ_{(1)}$ de la réaction (1). Commenter les signes de ces valeurs.

Q30 . Calculer, à 300 K, la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_{(1)}$ de la réaction (1). Commenter.

Q31 . Définir le rendement r en méthanol formé au cours de la réaction (1). Exprimer la constante d'équilibre $K^\circ_{(1)}$ de la réaction (1) en fonction de r , le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On étudie l'influence de la pression P ainsi que celle de la température T sur le rendement en méthanol r , exprimé en %, à l'état d'équilibre. Les courbes représentatives de $r(T)$ sont représentées **figure 3** pour différentes pressions, le dioxyde de carbone et le dihydrogène étant initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

¹ Thèse, Développement d'un procédé de synthèse de méthanol à partir de CO_2 et H_2 , Sofiane ARAB, 2018

² Thèse, Hydrogénation catalytique de CO_2 en méthanol en lit fixe sous chauffage conventionnel et sous plasma à DBD, Maxwell Josias QUEZADA FELIZ, 2020

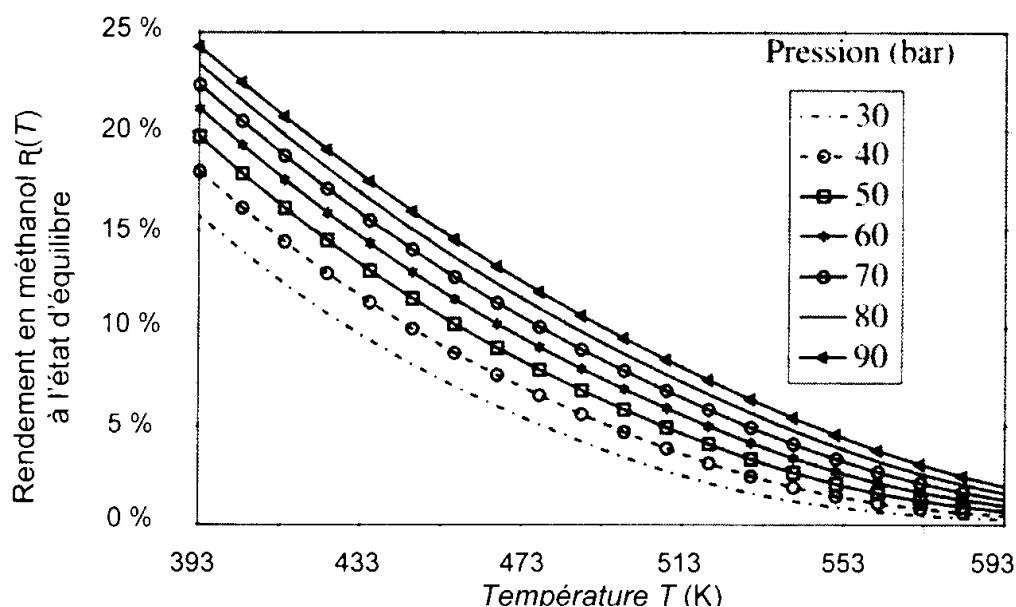


Figure 3 - Courbes représentatives du rendement en méthanol $R(T)$, à l'état d'équilibre, pour différentes pressions P

Q32. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isotherme de la pression P sur le rendement en méthanol r à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

Q33. Analyser et interpréter l'influence d'une augmentation isobare de la température T sur le rendement en méthanol r , à l'état d'équilibre. Justifier votre interprétation.

La **figure 4** représente l'évolution du rendement en méthanol r , mesuré pour différentes températures au bout de 1 h de durée de la réaction (1). La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

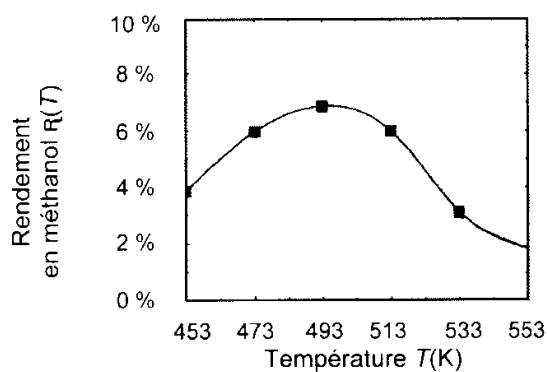
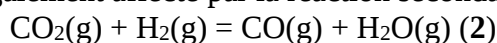


Figure 4- Rendement en méthanol $R(T)$, en fonction de la température T , mesuré au bout de 1 h de durée de la réaction (1)

Q34. Proposer, à partir de considérations thermodynamiques et cinétiques, une interprétation de l'évolution du rendement en méthanol $R(T)$, représentée **figure 4**.

Le rendement en méthanol r est également affecté par la réaction secondaire (2), d'équation-bilan suivante:



La sélectivité S_{P_i} , d'un des produits P_i , formé au cours de ces réactions, est égale au rapport de la quantité de matière de produit P_i , notée n_{P_i} , sur la quantité de matière totale en produits de réaction Σn_{P_i} :

$$S_{pi} = \frac{n_{pi}}{\sum n_{pi}}$$

La **figure 5** représente, à l'état d'équilibre, l'évolution en fonction de la température T des sélectivités en méthanol S_{CH_3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO} (exprimées en %) ainsi que celle du taux de conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} . La pression est fixée à 30 bar. Le dioxyde de carbone et le dihydrogène sont initialement introduits dans le réacteur dans un rapport de quantité de matière 1/3.

On note $\xi_{(1)}$ et $\xi_{(2)}$, respectivement, les avancements chimiques molaires des réactions (1) et (2), n_0 la quantité de matière initialement introduite en dioxyde de carbone CO_2 .

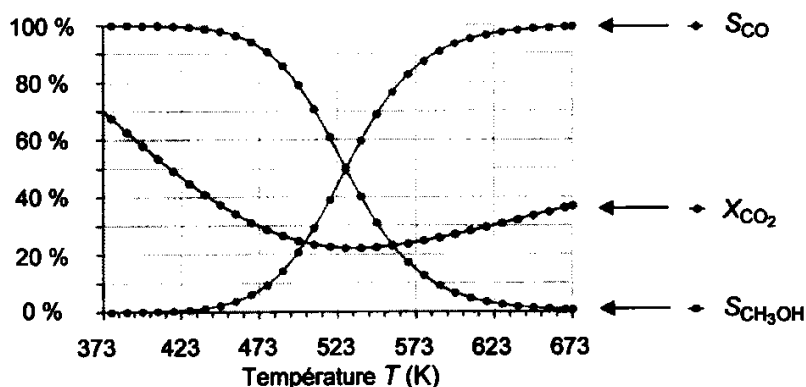


Figure 5 - Influence, à l'état d'équilibre, de la température T sur le taux conversion du dioxyde de carbone X_{CO_2} et les sélectivités S en méthanol S_{CH_3OH} et en monoxyde de carbone S_{CO} pour les réactions impliquées dans l'hydrogénation de CO_2 .

Q35. Définir et exprimer le taux de conversion en dioxyde de carbone X_{CO_2} . À partir des informations de la **figure 5**, interpréter son évolution en fonction de la température T . Quelle information sur la réaction (2) est-il possible de déduire des courbes représentées **figure 5** ?

Données :

Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropie molaire standard S_m° à 300 K, supposées indépendantes de la température

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CH_3OH(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-400		-200	-240
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	220	130	240	190

Masses molaires et températures d'ébullition du méthanol et de l'eau sous pression standard P°

	CH_3OH	H_2O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	32	18
Température d'ébullition (°C)	65	100

Constante des gaz parfaits: $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Nombre d'Avogadro: $N_A = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Valeurs numériques : $\sqrt{2} = 1,4$; $\sqrt{\frac{3}{2}} = 1,4$