

PC* 2025/ 2026

Bellevue

DS de chimie 3 – 12 Décembre 2025

Sujet 2

- 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 entraînera 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 sous parties sont également indépendantes

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

Première partie

Les caractéristiques et le rôle de la liaison hydrogène sont connus depuis fort longtemps : influence sur les structures (glace, matériaux polymères, protéines...), sur les propriétés physiques (changements d'état, conductivité...), sur la réactivité chimique, notamment dans le vivant.

La liaison halogène est une interaction très analogue à la liaison hydrogène et observée dans des assemblages présentant des motifs du type $C-X \cdots B$, où l'atome d'halogène X qui est lié à un atome de carbone interagit avec un autre halogène ou avec une base de Lewis B. L'origine de cette interaction a été associée à l'anisotropie de la distribution électronique autour du noyau de l'halogène. Cet effet, appelé « *polar flattening*¹ », induit un rayon atomique effectif plus petit le long de l'axe de la liaison $C-X$ que dans le plan perpendiculaire à cette direction. Un article récent de Marc Fourmigué sur la liaison hydrogène, publié dans *L'actualité chimique*² comporte une représentation de cet aplatissement polaire reproduite en figure 1, des données expérimentales, une modélisation et diverses applications de cette liaison.

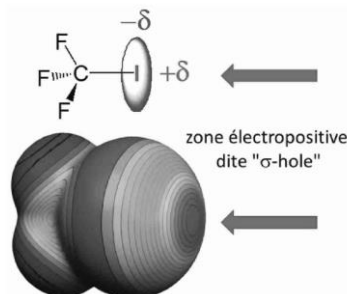


Figure 1 Représentation de la zone électropositive autour d'un atome d'iode

La définition de la liaison halogène adoptée par l'UIPAC³ est la suivante : « A halogen bond occurs when there is evidence⁴ of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity. »

¹ Aplatissement polaire.

² Marc Fourmigué. La liaison halogène. *L'actualité chimique*. 2018. 426, 11–18.

³ Union internationale de chimie pure et appliquée.

⁴ *evidence* : preuve

La liaison halogène est aussi efficace que la liaison hydrogène dans la formation des assemblages moléculaires, ce qui est mis à profit dans les domaines de l'ingénierie cristalline et de la chimie supramoléculaire.

La formation d'une liaison halogène peut prendre un caractère covalent ; ceci est illustré par l'exemple de l'anion triiodure I_3^- dont on peut modéliser la formation par l'établissement d'une liaison halogène entre une molécule de diiode et un anion iodure.

Les orbitales frontalières de l'anion triiodure peuvent être modélisées à partir de l'interaction entre des orbitales de fragment : une orbitale p du fragment de l'anion iodure et des orbitales σ et σ^* du fragment I_2 étiré. L'article de *L'actualité chimique* propose le schéma reproduit en figure 4 pour rendre compte de cette interaction.

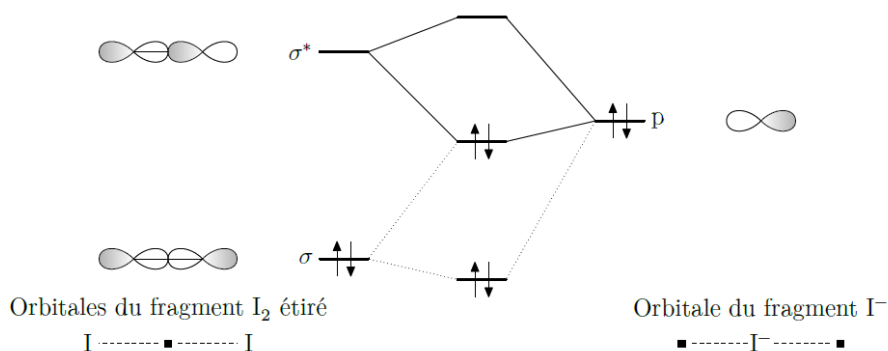


Figure 4 Interaction entre les orbitales de fragment considérées pour l'anion triiodure

La figure 5 produite à l'aide d'OrbiMol⁵ précise les orbitales frontalières pour l'anion triiodure.



Figure 5 Orbitales frontalières de l'anion triiodure

Q 1. Représenter le schéma de Lewis de l'anion triiodure I_3^- . Proposer une interprétation à la structure linéaire de l'anion triiodure.

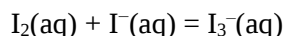
Q 2. Effectuer une analyse critique des résultats obtenus pour la modélisation et présentés dans les deux sources d'informations. On pourra notamment discuter :

- de la nature liante ou anti-liante des orbitales σ et σ^* ;
- du caractère « σ » de ces orbitales ;
- du diagramme d'interaction entre l'OA p de l'ion iodure et les orbitales σ et σ^* de la molécule de diiode ;
- de la cohérence entre l'article de *L'actualité chimique* et le site OrbiMol.

Q3. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'allongement de la distance entre deux atomes d'iode lorsqu'on passe de la molécule de diiode (267 pm) à l'ion triiodure (293 pm).

Application de la liaison halogène à l'accroissement de solubilité

La solubilité du diiode est relativement faible dans l'eau : $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 298 K. Pour accroître cette solubilité, le diiode peut être dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$. Le diiode réagit avec les ions iodure pour former des anions triiodure, transformation modélisée par la réaction d'équation



dont la constante d'équilibre K° vaut $4,6 \times 10^2$ à 298 K.

Q 4. Déterminer la solubilité du diiode dans une solution aqueuse contenant initialement de l'iodure de potassium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Commenter.

Deuxième partie : La chambre de combustion d'une turbine à gaz

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, dont le principe de fonctionnement sera étudié dans la

partie suivante. Les aubes de la turbine sont recouvertes d'une fine couche de traitement en céramique qui les protège jusqu'à des températures de l'ordre de 1600 °C.

Q5. 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.

Montrer que cette réaction est quantitative à 298 K puis 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.

Q6. 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.

Q7. 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} . Commenter la valeur obtenue.

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

Lorsque la température de la chambre de combustion dépasse 1300 °C, les constituants de l'air commencent à réagir entre eux pour produire des oxydes d'azote. Ces oxydes d'azote, essentiellement NO et NO_2 , couramment appelés NO_x , sont à l'origine de graves problèmes pour l'environnement et la santé.

Q8. On souhaite éviter la production et le rejet de NO_x dans l'atmosphère. Justifier qualitativement que l'on peut diminuer la température de sortie en modifiant le débit d'air en entrée. Expliquer pourquoi, en pratique, le débit massique $D_{m,air}$ est choisi supérieur à D_{m0} .

Q9. Exprimer le débit molaire de chaque espèce en sortie en fonction de $D_{m,air}$, D_{m0} et des masses molaires dans le cas $D_{m,air} > D_{m0}$. On présentera les résultats dans un tableau. Les débits molaires des différentes espèces seront notés F_{CH_4} , F_{O_2} ...

Q10. Exprimer, puis calculer, le débit massique d'air D_{m1} permettant à la turbine à gaz de fonctionner à sa température maximale tout en évitant la production de NO_x .

Étant donné l'échauffement important des gaz dans la chambre de combustion, il faut tenir compte dans le calcul précédent de la dépendance avec la température de la capacité thermique molaire à pression constante des différents gaz (figure 2). La capacité thermique molaire à pression constante d'un gaz réel peut ainsi s'exprimer de manière empirique en fonction de la température par la *relation de Shomate* :

$$C_{pm}(T) = A + B T + C T^2 + D T^3 + \frac{E}{T^2}$$

où les coefficients A , B , C , D et E sont obtenus expérimentalement pour chaque gaz. La variation d'enthalpie de n moles de gaz entre les températures T_1 et T_2 s'exprime alors sous forme intégrale par la relation :

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} n C_{pm}(T) dT$$

Les capacités thermiques molaires à pression constante des différentes espèces seront notées $C_{pm,CH_4}(T)$, $C_{pm,O_2}(T)$...

Q11. Reprendre la question **Q7** pour établir, dans le cas où $Dm_{air} > Dm_0$, la nouvelle relation donnant le débit massique d'air Dm_{air} en fonction de la température de sortie des gaz T_s en tenant compte de l'influence de la température sur les capacités thermiques molaires à pression constante, sous forme intégrale que l'on ne cherchera pas à calculer.

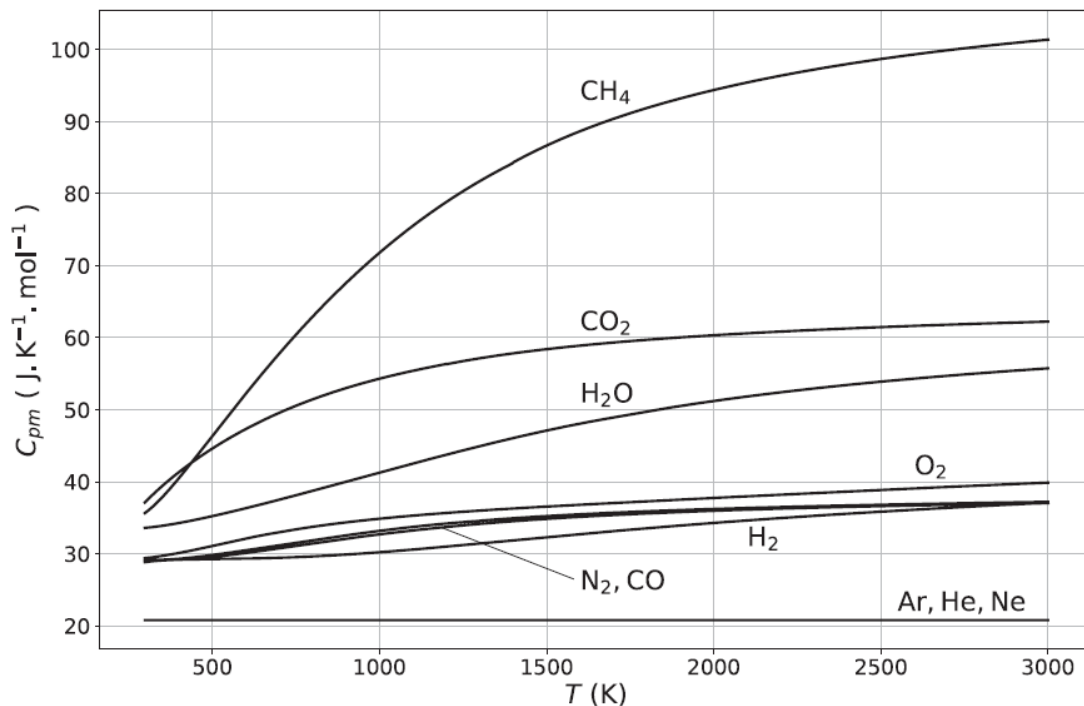


Figure 2 – Capacités thermiques molaires de différents gaz en fonction de la température

Pour le débit $Dm_{gn} = 9,66 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ et la température $T_0 = 298 \text{ K}$, le calcul numérique de la température de sortie T_s des gaz brûlés en fonction du débit d'air Dm_{air} est effectué par un programme en Python, dont un extrait est présenté ci-après.

```

1  '''Extrait 1'''
2  # Coefficients A, B, C, D, E de la relation de Shomate des différents gaz
3  N2 = [28.98641, 1.853978e-3, -9.647459e-6, 16.63537e-9, 0.000117e6]
4  H2O = [-203.6060, 1523.290e-3, -3196.413e-6, 2474.455e-9, 3.855326e6]
5
6  '''Extrait 2'''
7  def Cpm(T, gaz):
8      A, B, C, D, E = gaz
9      return A + B*T + C*T**2 + D*T**3 + E/T**2
10
11  '''Extrait 3'''
12  def int_Cpm(gaz, T1, T2):
13      [A COMPLETER]
14
15  '''Extrait 4'''
16  plt.plot(Dm, T, 'k-', lw=2) # Tracé du graphe de Ts en fonction de Dm,air
17  plt.show()

```

Q12. Préciser l'unité des coefficients A , B , C , D et E . Proposer un code Python permettant d'implémenter la fonction `int_Cpm(gaz, T1, T2)` qui prend pour arguments la liste gaz des coefficients de la relation de Shomate du gaz étudié et les températures T_1 et T_2 , puis qui renvoie une valeur numérique approchée de l'intégrale

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{pm}(T) dT \text{ obtenue par la méthode des rectangles utilisant } N = 1000 \text{ points de calcul.}$$

Le programme permet de tracer le graphe de la température de sortie des gaz en fonction du débit d'air d'entrée en tenant compte de la dépendance avec la température des capacités thermiques molaires à pression constante des différents gaz (figure 3).

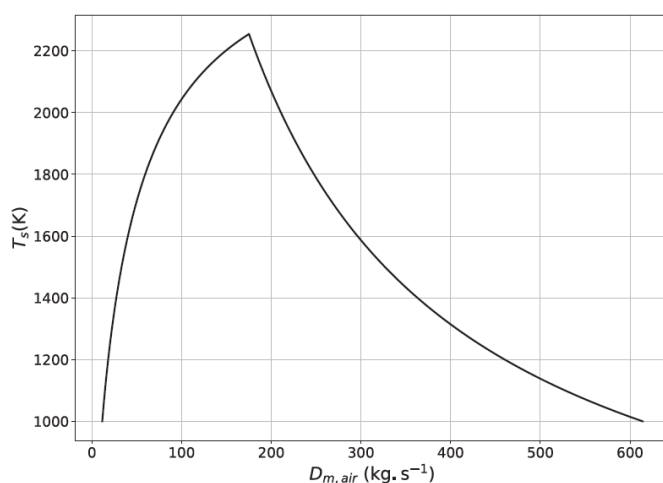


Figure 3 – Température de sortie T_s en fonction du débit massique d'air $D_{m,air}$ à l'entrée

Q13. Décrire précisément le graphe obtenu en mettant en évidence des valeurs particulières pertinentes dont on commentera le sens physique. Déterminer la valeur réelle du débit massique d'air permettant de faire fonctionner la turbine à gaz à sa température maximale sans production de NO_x et comparer cette valeur au débit massique D_{m1} trouvé en question **Q10**. Ce résultat était-il prévisible ? Déterminer alors le débit massique de gaz en sortie de la turbine.

Données

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

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

Masses molaires : $M(H) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(C) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(O) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(N) = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

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 :

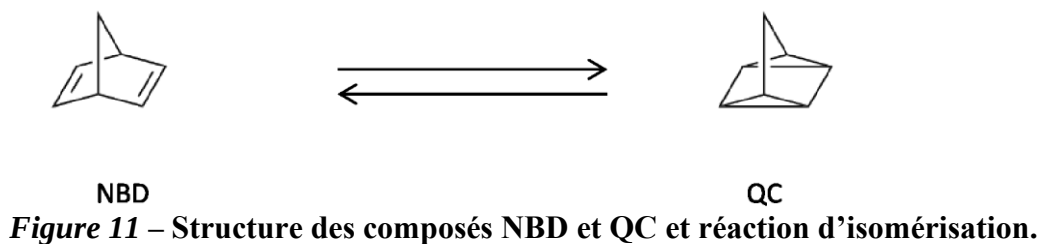
Espèce	$CH_4(g)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	- 74,9	- 393,5		- 241,8
$S_m^\circ \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	186,2	213,8	205,0	188,7

Capacités thermiques molaires à pression constante à 298 K :

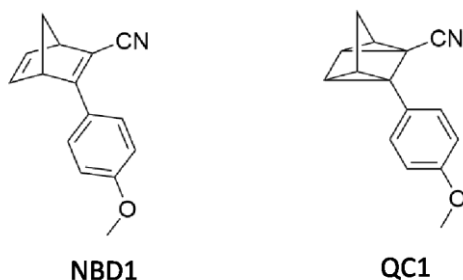
Espèce	$CH_4(g)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$H_2(g)$
$C_{pm} \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	35,7	37,1	29,4	29,1	33,6	29,1	28,8

Troisième partie : Autour du norbornadiène

Le norbornadiène (NBD, de formule moléculaire C_7H_8) est un hydrocarbure bicyclique capable de se transformer en l'un de ses isomères, le quadricyclane (QC), sous l'effet d'une irradiation par lumière UV, comme illustré sur la *Figure 11*. Le quadricyclane est un hydrocarbure polycyclique présentant une forte tension de cycle, ce qui le rend instable. Par conséquent, il se reconvertit spontanément en norbornadiène par une réaction exothermique de cinétique d'ordre 1, présentée sur la *Figure 11*.



Le système NBD-QC est étudié pour ses applications potentielles dans le stockage et la conversion de l'énergie solaire en énergie thermique. Dans cette étude, nous nous intéressons au norbornadiène non substitué (NBD) ainsi qu'à un dérivé, noté NBD1, capable de subir une transformation similaire tout en présentant une meilleure réactivité sous irradiation solaire. Les structures des composés NBD1 et QC1 sont représentées sur la *Figure 12*.



L'ensemble de ces composés est solide à température et pression ambiantes.

I – Généralités

Q14. En détaillant le raisonnement, exprimer l'enthalpie standard de la réaction $QC_{(s)} \rightarrow NBD_{(s)}$ en fonction des enthalpies standard de sublimation des deux composés ainsi que des enthalpies standard de dissociation des liaisons C–C et C=C.

Le terme de différence des enthalpies de sublimation est négligeable dans le cas de ces composés.

Q15. En déduire la valeur de l'enthalpie standard attendue pour la réaction $QC_{(s)} \rightarrow NBD_{(s)}$.

Q16. Citer une technique pour la détermination expérimentale de la valeur de cette enthalpie standard de réaction.

On obtient une valeur expérimentale de $-113 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K.

Q17. Proposer une explication justifiant l'écart entre la valeur calculée précédemment et la valeur déterminée expérimentalement.

Pour la suite du problème, on utilisera uniquement les valeurs déterminées expérimentalement.

II – Étude de la cyclisation

La transformation photochimique du norbornadiène en quadricyclane est un processus d'isomérisation induit par la lumière, reposant sur une cycloaddition [2+2]. Pour mieux comprendre cette réaction, on peut modéliser les deux doubles liaisons du NBD en les représentant par deux molécules d'éthène isolées.

Avant d'étudier plus en détail cette cycloaddition, on se propose de construire le diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène. Ce dernier peut être obtenu en faisant interagir deux fragments CH_2 , dont les orbitales de fragment, notées a à f, se combinent deux à deux, comme illustré ci-dessous sur la Figure 13.

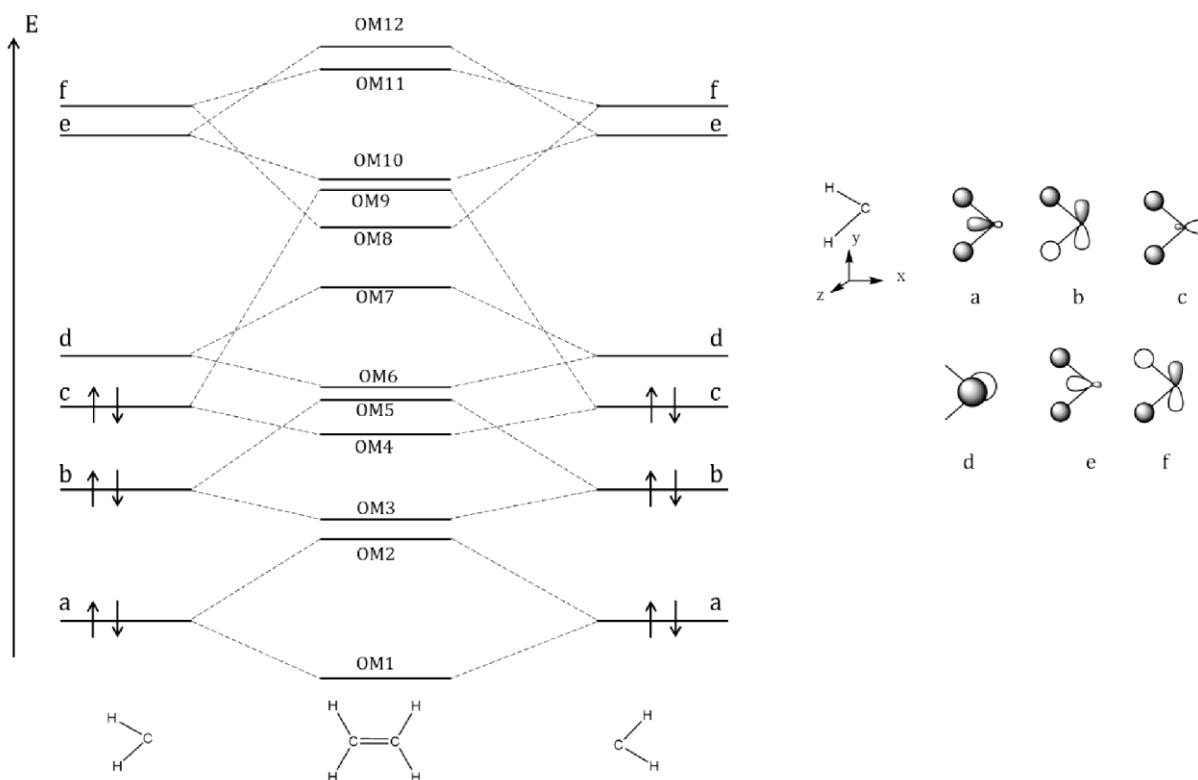


Figure 13 – Diagramme d'orbitales moléculaires de l'éthène et orbitales moléculaires du fragment CH_2 .

Q18. Représenter les orbitales moléculaires de l'éthène numérotées de 4 à 7 sur la Figure 13, réaliser le remplissage électronique et identifier la HO et la BV.

Q19. Identifier les orbitales moléculaires du système π de l'éthène, en justifiant.

Des calculs quantiques donnent l'énergie des HO et BV de l'éthène respectivement à $-10,5$ et $+1,4$ eV.

Q20. Indiquer pourquoi la cycloaddition [2+2] de l'éthène sur lui-même n'a pas lieu spontanément.

Q21. Représenter le diagramme d'OM du système π du premier état excité de l'éthène.

Q22. Calculer l'ordre de liaison de cet état excité et proposer une structure de Lewis associée.

Q23. Identifier la ou les interaction(s) orbitale(s) à deux électrons possible(s) entre deux molécules d'éthène à l'état excité. Indiquer lesquelles respectent les critères de recouvrement et énergétique.

Q24. En déduire que la cycloaddition [2+2] peut avoir lieu par irradiation lumineuse.

Q25. Proposer une expression littérale de la longueur d'onde nécessaire pour réaliser la cycloaddition de l'éthène sur lui-même, puis faire l'application numérique et indiquer le domaine du spectre électromagnétique auquel appartient cette radiation.

III – Étude de la libération d'énergie

Suivi cinétique :

On se propose de réaliser un suivi cinétique de la réaction modèle $QC \rightarrow NBD$. Pour cela, on cherche à suivre la concentration en espèces au cours du temps, en milieu thermostaté.

Parmi les nombreuses techniques de suivi possible, on peut envisager le tracé des courbes intensité-potentiel à différents instants. En effet, les composés QC et NBD sont électroactifs et peuvent être oxydés en QC^+ et NBD^+ et les potentiels standard des couples sont donnés en *Annexe 3*. Les deux couples sont des couples rapides et on considèrera que les coefficients de diffusion des espèces sont égaux.

En pratique, le composé QC^+ , formé lors de l'acquisition des courbes, peut également se transformer en NBD^+ avec une constante de vitesse différente de QC, et générer un effet dit « cascade » schématisé ci-dessous sur la *Figure 14* :

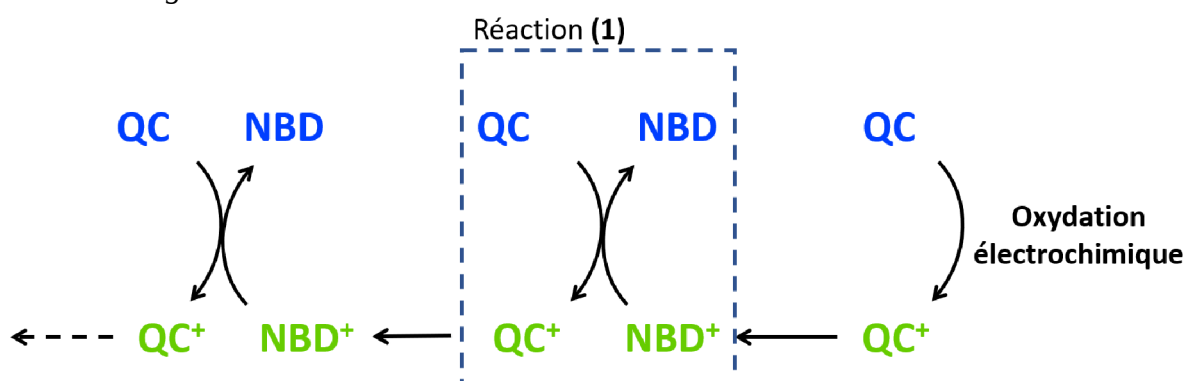


Figure 14 – Schéma de l'effet cascade redox.

Le temps caractéristique de cet effet cascade est analogue à la durée d'acquisition d'une courbe intensité-potentiel.

.....
Q26. Estimer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 298 K de la réaction notée (1) dans la *Figure 14* et commenter cette valeur.

Q27. Proposer une autre technique expérimentale possible pour réaliser ce suivi cinétique.

Détermination des paramètres d'activation :

Le suivi cinétique est alors réalisé pour la réaction $QC1 \rightarrow NBD1$. Les valeurs de constante de vitesse de la réaction d'ordre 1 ont été mesurées à différentes températures et le tracé de $\ln(k/T)$ en fonction de $1/T$ a été réalisé et représenté ci-dessous (*Figure 15*).

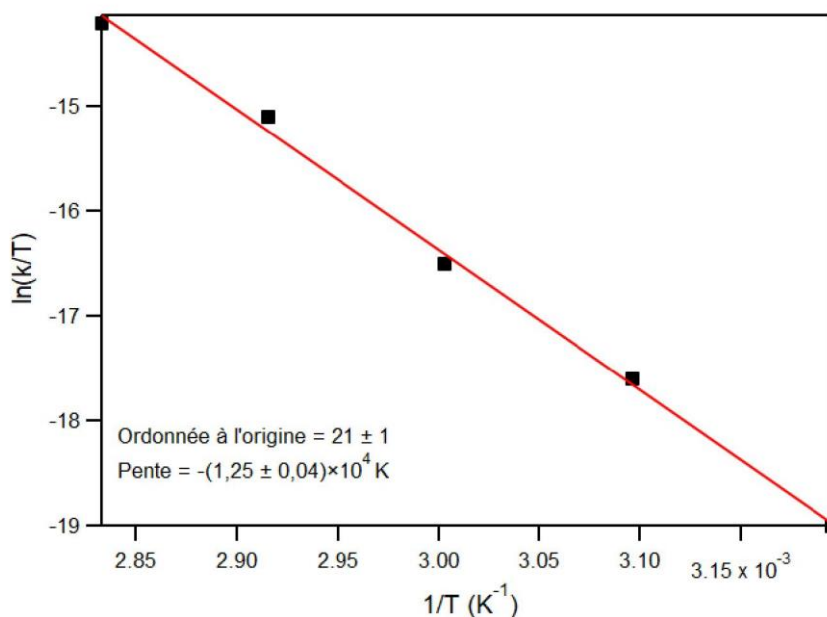


Figure 15 – Tracé de la loi d'Eyring (rouge : modélisation, noir : points expérimentaux).

Document : relation d'Eyring

La relation d'Eyring, donnée ci-dessous, permet de relier la constante de vitesse d'une réaction suivant une loi d'ordre 1 à la température :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right)$$

avec k la constante de vitesse de la réaction d'ordre 1 (en s^{-1}), k_B , h et R respectivement les constantes de Boltzmann, de Planck et des gaz parfaits, T la température (en K), $\Delta G^\ddagger$ l'enthalpie libre d'activation de la réaction, $\Delta H^\ddagger$ l'enthalpie d'activation de la réaction, et $\Delta S^\ddagger$ l'entropie d'activation de la réaction.

Q28. Donner l'expression de la constante de vitesse donnée par la loi d'Arrhénius et préciser les grandeurs introduites. Indiquer l'intérêt de la formule d'Eyring par rapport à la formulation issue de la loi d'Arrhénius.

Q29. Dédurre de la Figure 15 les valeurs approximatives de $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ et commenter le signe de cette dernière valeur.

Suivi calorimétrique en réacteur fermé (modèle 1) :

On cherche à déterminer l'augmentation de température atteinte lors de la réaction retour en fonction du temps. Pour cela, on place dans une enceinte calorifugée idéale 10 mL d'une solution de NBD1 dans du toluène à la concentration $C_0 = 1,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Une irradiation à 365 nm permet de convertir quantitativement NBD1 en QC1, puis le mélange est laissé dans le noir et la température est mesurée au cours du temps. On note $C(t)$ la concentration en NBD1 formé à chaque instant et c la capacité calorifique massique des composés NBD1 et QC1, considérées identiques pour les deux isomères.

Q30. En justifiant précisément le raisonnement, montrer qu'à chaque instant, on a :

$$T(t) = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{K} C(t)$$

où K est une constante à exprimer en fonction de la masse volumique du toluène (ρ_{Tol}), sa capacité calorifique massique (C_{Tol}), la capacité calorifique massique de NBD1 et QC1 (C), leur masse molaire (M) et leur concentration totale (C_0).

Q31. En déduire que la température est solution d'une équation différentielle de la forme :

$$\frac{dT}{dt} = \alpha T e^{-\frac{\beta}{T}} (T + \gamma)$$

où les constantes α , β et γ sont à exprimer en fonction des données du problème.

Q32. En déduire que la hausse de température maximale atteinte dans le réacteur ΔT_{∞} vaut :

$$\Delta T_{\infty} = - \frac{C_0 \Delta_r H^{\circ}}{K}$$

Le graphique simulé de l'évolution de la température en fonction du temps est tracé sur la *Figure 16*.

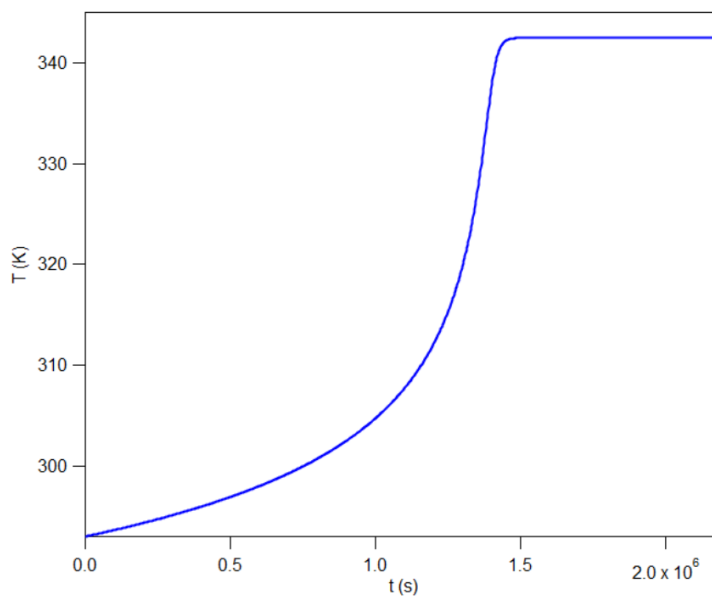


Figure 16 – Simulation de la température à l'intérieur du calorimètre au cours du temps, pour une température initiale de 20 °C.

Q33. Commenter l'évolution de la température à l'intérieur du calorimètre ainsi que l'ordre de grandeur du temps nécessaire pour atteindre la température maximale et discuter de la possibilité d'atteindre cette température expérimentalement dans le calorimètre.

Suivi de la température en réacteur ouvert (modèle 2) :

L'expérience de libération d'énergie, avec la même solution de NBD1 dans le toluène, est faite dans un deuxième temps en 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 .

Q34. On note τ le temps de passage de la solution dans le réacteur. Exprimer et estimer τ en fonction des caractéristiques du réacteur.

Q35. 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 .

Q36. Par un bilan de matière, montrer que : $C_0 - v \tau = C_0 (1 - X)$

Q37. 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.

Q38. En effectuant un bilan thermique, montrer que $X = \frac{K}{C_0 \Delta_r H^\circ} (T_e - T)$

Le code Python incomplet ci-dessous permet de tracer les deux courbes (cinétique et thermodynamique) déterminées précédemment.

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import scipy.constants as constants
4
5 # Définition des paramètres :
6 DHact = %
7 DSact = %
8 kB = constants.k # constante de Boltzmann en Unités du Système International (USI)
9 R = constants.R # constante des gaz parfaits en USI
10 h = constants.h # constante de Planck en USI
11 d = 0.001 # m
12 l = 0.01 # m
13 D = 5e-6/3600 # m^3/s
14 tau = %
15 rhotol = 867 # kg/m^3
16 Ctol = 1800 # J/K/kg
17 C0 = 1.1e+3 # mol/m^3
18 C = 1660 # J/K/kg
19 M = 223e-3 # kg/mol
20 K = %
21 DrH = -88.5e3 # J/mol
22 Te = 20 + 273 # K
23
24 # Définition de la constante de vitesse
25 def k(T):
26     #### ligne à compléter
27
28 # Définition de la courbe cinétique
29 def Xcin(T):
30     #### ligne à compléter
31
32 # Définition de la courbe thermo
33 def Xtherm(T):
34     return (K/C0/DrH*(Te-T))
35
36 T = np.linspace(Te-20, Te+210, 1000)
37
38 y1 = #### ligne à compléter, liste de valeurs de Xcin
39 y2 = #### ligne à compléter, liste de valeurs de Xtherm
40
41 plt.axis([Te-20, Te+210, 0,1])
42
43 plt.plot(T, y1, 'b', label="courbe cinétique")
44 plt.plot(T, y2, 'b', linestyle="--", label="courbe thermochimique")
45 plt.xlabel('T (K)')
46 plt.ylabel('X')
47 plt.legend()
48 plt.show()

```

Q39. Compléter les lignes 26, 30, 38 et 39 du code Python précédent.

On obtient alors le graphique suivant, *Figure 17*.

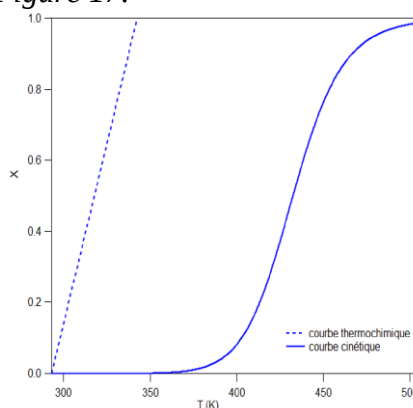


Figure 17 – Graphique affiché après l'exécution du script Python.

Q40. Commenter le graphe précédent et en déduire si une élévation significative de température est possible dans ces conditions expérimentales.

Q41. Identifier deux paramètres expérimentaux sur lesquels jouer pour obtenir une élévation de température plus importante.

Modification du procédé par ajout d'un catalyseur :

Ainsi, pour pallier la cinétique lente de la réaction $QC1 \rightarrow NDB1$, le processus se fait en présence d'un catalyseur au cobalt, immobilisé sur une surface de charbon.

On donne ci-dessous la structure du catalyseur (*Figure 18*) :

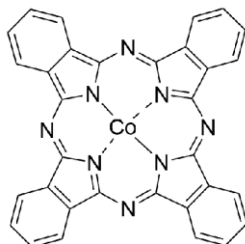
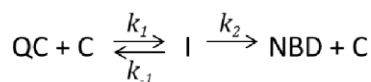


Figure 18 – Structure du catalyseur.

Q42. Écrire en justifiant la configuration électronique du cobalt ($Z = 27$), ainsi que celle de l'ion Co^{2+} .

Q43. Discuter de l'influence du catalyseur sur la hausse de température maximale atteinte ΔT_{∞} , en regard des questions 32 et 33

On peut représenter le mécanisme catalysé selon le schéma cinétique suivant où C est le catalyseur et I l'intermédiaire réactionnel :



Q44. En précisant les approximations effectuées, exprimer la vitesse de formation de NBD dans le cas du mécanisme catalysé, en fonction des concentrations en catalyseur et QC et des différentes constantes de vitesse.

Une étude de chimie quantique a permis de déterminer les structures et les énergies de l'intermédiaire et des états de transition (ET) associés à chaque acte élémentaire. L'ensemble des résultats est reporté ci-dessous sur la *Figure 19*.

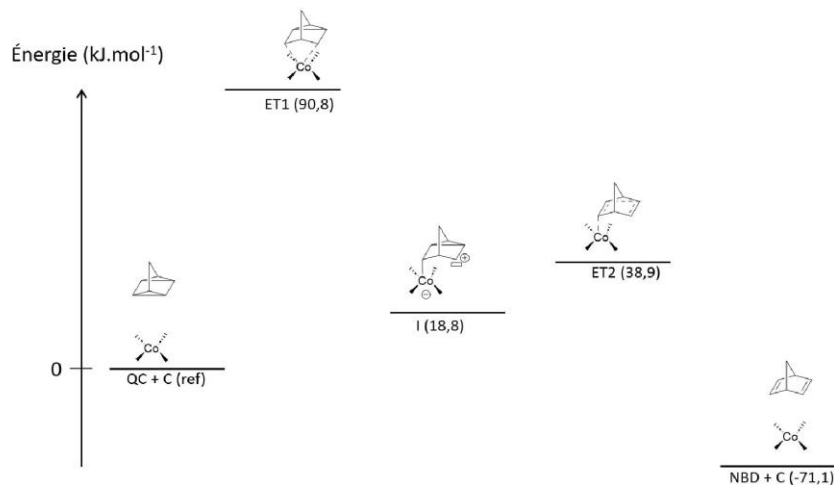


Figure 19 – Diagramme d'énergie de la réaction en présence du catalyseur.

Q45. En déduire une simplification de la loi de vitesse déterminée précédemment ne faisant apparaître qu'une seule des trois constantes de vitesse.

Dans le cas du composé substitué QC1, il existe quatre isomères de l'intermédiaire I dont les énergies ont chacune été calculées et reportées ci-dessous dans la *Figure 20* :

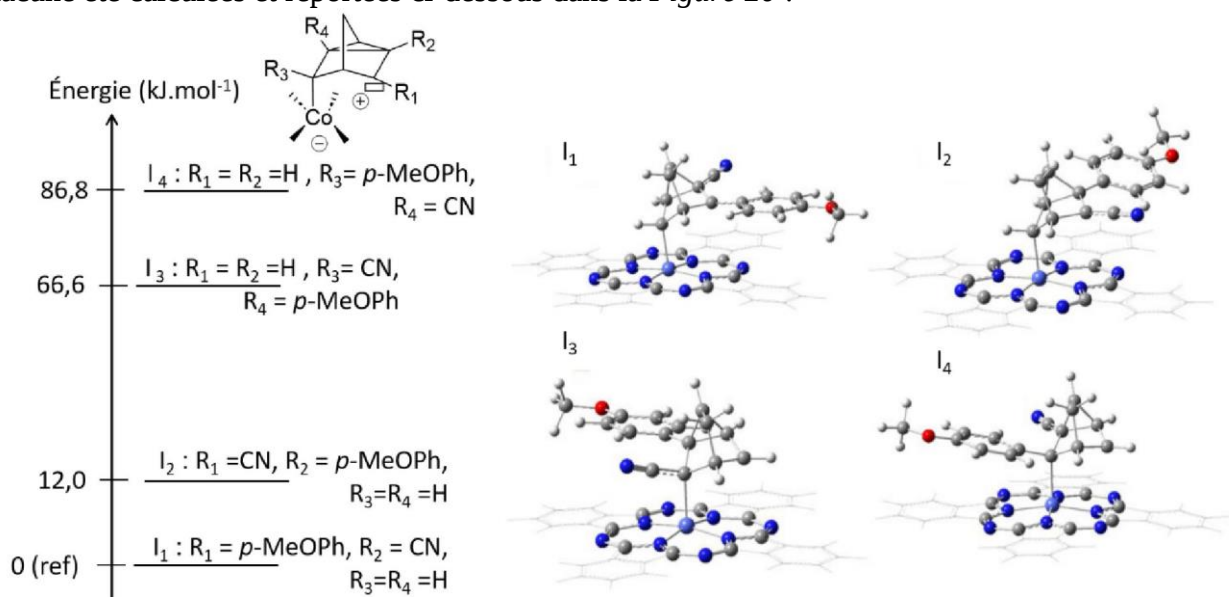


Figure 20 – Énergie et structure des différents isomères de l'intermédiaire réactionnel (en gris carbone, rouge oxygène, blanc hydrogène, bleu foncé azote, bleu clair cobalt).

Q46. Commenter les énergies relatives de ces 4 isomères et représenter le mécanisme le plus probable dans le cas du composé QC1, sous forme d'un cycle catalytique.

L'expérience de libération d'énergie en présence du catalyseur dans le même RPAC a été réalisée pour différentes concentrations initiales en QC1 et la température en sortie de réacteur a été mesurée et reportée sur le graphique de la *Figure 21*.

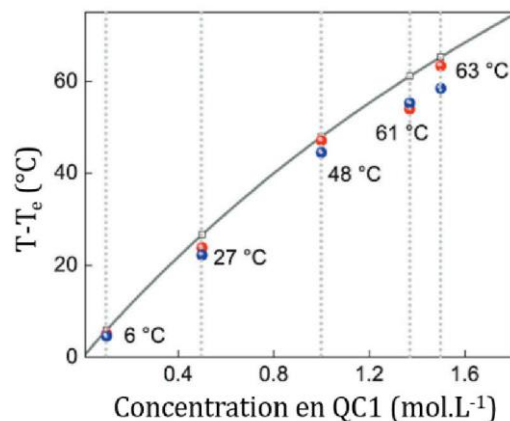


Figure 21 – Simulation théorique (ligne noire) et points expérimentaux (points colorés) de la hausse de température en sortie du réacteur en fonction de la concentration en QC1.

Q47. Commenter ce graphique en discutant en particulier des points suivants : l'allure de la courbe théorique et l'adéquation entre les points expérimentaux et la courbe théorique.

Q48. Représenter de manière schématique le graphique de la Figure 17 dans le cas du RPAC en présence du catalyseur.

Q49. En déduire l'intérêt du catalyseur dans l'étape de libération d'énergie. Pourquoi peut-on dire qu'un tel système permet le stockage de l'énergie lumineuse et sa conversion en chaleur « à la demande » ?

Données

Enthalpies standard de dissociation de liaisons à 298 K :

C-C : 350 kJmol⁻¹ C=C : 620 kJmol⁻¹

Enthalpies standard de réaction à 298 K : QC_(s) → NBD_(s) : -113 kJmol⁻¹

QC1_(s) → NBD1_(s) : -89 kJmol⁻¹

Potentiels standard à 298 K : E°(QC⁺/QC) = 0,56 V E°(NBD⁺/NBD) = 1,17 V

Ces potentiels standard sont donnés par référence au couple Fc⁺/Fc (ferrocénium/ferrocène) dans le dichlorométhane.

Numéro atomique du cobalt : Z(Co) = 27

Constante de Boltzmann : k_B = 1,38 10⁻²³ JK⁻¹

Constante de Planck : h = 6,63 10⁻³⁴ Js

Constante des gaz parfaits : R = 8,31 Jmol⁻¹K⁻¹

Vitesse de la lumière : c = 3,00 10⁸ ms⁻¹

Charge élémentaire : e = 1,60 10⁻¹⁹ C

ln(k_B/h) = 23,8

RT ln(10) / F = 0,059 V à 298 K