

Première partie

Premier exemple

Q1. Les deux composés QC1 et NBD1 sont des isomères qui se différencient par leur formule développée : ce sont des isomères de constitution .

Une insaturation correspond à une double liaison ou à un cycle .

	Nombre de cycles	Nombre de liaisons multiples	Indice d'insaturation
QC1	5	3 C=C 1 C≡N	5 + 3 + 2 = 10
NBD1	3	5 C = C 1 C≡N	3 + 5 + 2 = 10

Q2. Le temps de passage est définie par la relation $\tau = \frac{V_R}{D_v}$ avec $V_R = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \ell$

A.N. $V_R = \pi \times (0,05)^2 \times 1 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$

$$\tau = 5,6 \text{ s}$$

Q3 . En supposant que le débit volumique est constant , le taux de conversion X est défini par

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad \text{ou} \quad C = C_0 (1 - X)$$

Par ailleurs , la vitesse est d'ordre 1 : $v = k C = k C_0 (1 - X)$

Q4 . Pour l'espèce QC1 , le bilan de matière , en régime permanent, s'écrit :

$$F_e + F_p = F_s$$

A partir des grandeurs introduites dans l'enoncé :

$$C_0 D_v - v V_R = C_0 (1 - X) D_v \quad \text{ou} \quad \boxed{C_0 - v \tau = C_0 (1 - X)}$$

Q5 . En introduisant l'expression de la vitesse , on obtient :

$$C_0 - k C_0 (1 - X) \tau = C_0 (1 - X) \quad \text{ou} \quad k C_0 (1 - X) \tau = C_0 X \quad \text{et en conclusion}$$

$$X = \frac{k \tau}{1 + k \tau}$$

La température apparait au niveau de la constante de vitesse en utilisant la relation d'Arrhénius ou la relation d'Eyring

$$\boxed{X = \frac{k(T) \tau}{1 + k(T) \tau}}$$

Q6 . Par application du premier principe , le flux thermique q s'exprime selon :

$$q = \sum h_{is} F_{is} - \sum h_{ie} F_{ie}$$

$$q = h_{QCs} F_{QCs} + h_{NBDS} F_{NBDS} - h_{QCe} F_{QCe} - h_{NBDe} F_{NBDe} + (h_{solvants} - h_{solvant e}) F_{solvant e}$$

Or $F_{QCs} = F_{QCe} - v V_R$ et $F_{NBDS} = F_{NBDe} + v V_R = v V_R$

$$q = h_{QCs} (F_{QCe} - v V_R) + h_{NBDS} v V_R - h_{QCe} F_{QCe} + (h_{solvants} - h_{solvant e}) F_{solvant e}$$

$$q = (h_{solvants} - h_{solvant e}) F_{solvant e} + (h_{QCs} - h_{QCe}) F_{QCe} + v V_R (h_{NBDS} - h_{QCs})$$

$$q = C_{th\ solvant} (T_s - T_e) F_{solvant e} + C_{th\ QC} (T_s - T_e) F_{QCe} + v V_R \Delta_r H^\circ$$

Par ailleurs $C_0 - v \tau = C_0 (1 - X) \Rightarrow v \tau = C_0 X$ ou $v V_R = v D_v \tau = C_0 X D_v$

On pose $C_{th\ solvant} (T_s - T_e) F_{solvant e} + C_{th\ QC} (T_s - T_e) F_{QCe} = C_{the} \rho_e D_v$

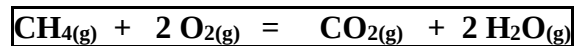
$$q = C_{the} \rho_e D_v (T_s - T_e) + C_0 X D_v \Delta_r H^\circ$$

Pour un fonctionnement adiabatique $q = 0$, soit $X = \frac{C_{the} \rho_e}{C_0 \Delta_r H^\circ} (T_e - T_s)$ cqfd

Q7. Les courbes relatives à X_{cin} et à X_{therm} ne se coupent que pour $X = 0$: il n'y a aucun point de fonctionnement ; les contraintes cinétiques et thermodynamiques ne peuvent pas être vérifiées simultanément .

Deuxième exemple

Q8. En respectant la conservation des éléments chimiques , l'équation bilan modélisant la combustion s'écrit :



Le caractère quantitatif de la réaction peut être associé à la valeur de la constante d'équilibre .

La constante d'équilibre K° est définie par la relation $\Delta_r G^\circ (T) = -RT \ln K^\circ(T)$

et par ailleurs , à partir des données fournies , l'enthalpie libre standard de la réaction peut être évaluée selon $\Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ (T) - T \Delta_r S^\circ (T)$.

Enfin ,

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \sum \bar{v}_i \Delta_f H^\circ_i = -802,6 \text{ kJmol}^{-1}$$

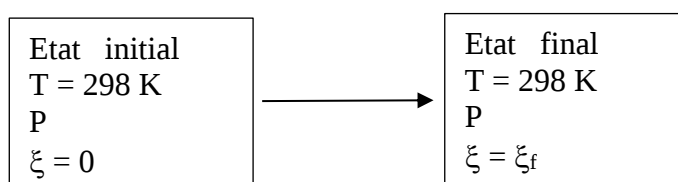
$$\Delta_r S^\circ(298K) = \sum \bar{v}_i S^\circ_i = -5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

On en déduit $\Delta_r G^\circ(298) = -801,1 \text{ kJmol}^{-1}$ et $K^\circ(298) = \exp(+323,5)$

$$\boxed{K^\circ(298 \text{ K}) \gg 10^4 : \text{la réaction peut être considérée quantitative}}$$

Q9. Evaluation du PCI

On considère le système chimique associé à la réaction de combustion et la transformation entre les deux états suivants :



Le PCI s'identifie à l'énergie thermique libérée par le système lors de cette transformation : $\text{PCI} = -Q$

La transformation est réalisée à pression constante , aussi en vertu du premier principe $Q = \Delta H$ et

$$\Delta H = \xi_f \Delta_r H^\circ$$

ξ_f représente l'avancement de la réaction réalisée avec une masse de 1 kg de méthane .

La réaction est quantitative et le méthane est le réactif en défaut: $\xi_f = n_0(\text{CH}_4) = m / M_{\text{gn}}$ ou

$$q_{\text{gn}} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{M_{\text{gn}}} \text{ avec } M_{\text{gn}} \text{ exprimée en kgmol}^{-1}$$

A.N : $q_{\text{gn}} = 50,1 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$

$M_{\text{gn}} = M(\text{CH}_4) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ $\xi_f = 1000 / 16 = 62,5 \text{ mol}$

Q10. Les proportions stoechiométriques supposent $n(\text{O}_2) = 2 n(\text{CH}_4)$

Or $n(\text{O}_2) = 0,20 n_{\text{air}}$

Le débit molaire d'air s'exprime alors selon $F_{\text{air}0} = F_{\text{O}_2} / 0,2 = 2 F_{\text{CH}_4} / 0,2 = 10 F_{\text{CH}_4}$

En termes de débits massiques , on obtient alors $D_{m0} = M_{\text{air}} F_{\text{air}0} = 10 M_{\text{air}} D_{m,\text{gn}} / M_{\text{gn}}$

$$D_{m0} = 10 \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{gn}}} D_{m,\text{gn}} = 175 \text{ kg s}^{-1}$$

La puissance thermique s'identifie à la quantité d'énergie thermique échangée par unité de temps soit

$$\mathcal{P}_{th0} = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{d\xi}{dt} |\Delta_r H^\circ| = F_{\text{gn entrant}} |\Delta_r H^\circ| = \frac{D_{m,\text{gn}}}{M_{\text{gn}}} |\Delta_r H^\circ|$$

Réaction quantitative

Plus simplement , en utilisant le PCI $\mathcal{P}_{th0} = - D_{m,\text{gn}} q_{\text{gn}}$

$$\mathcal{P}_{th0} = 485 \cdot 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

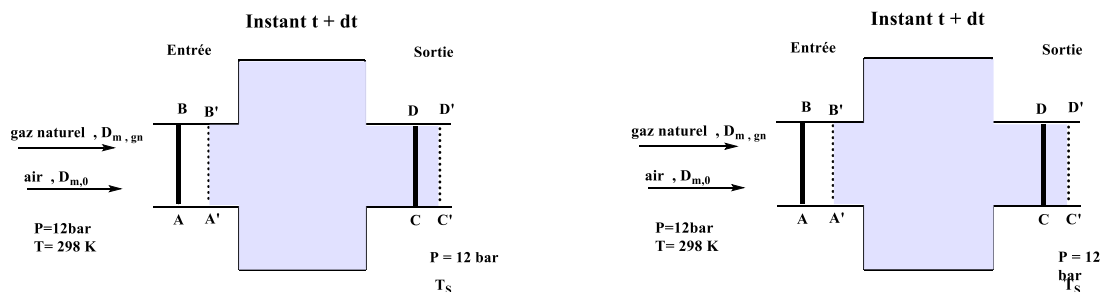
Q11. Bilan thermique Le terme « détaillé » suppose de présenter une démarche précise analogue à celle décrite en cours

Le système étudié est le système chimique constitué de gaz naturel et d'air , siège de la réaction de combustion . On envisage pour ce système une évolution élémentaire entre deux instants t et $t+dt$ lors du fonctionnement en continu de la chambre de combustion

Système délimité par ABCD (système fermé)

et

par A'B'C'D' à l'instant $t+dt$



La variation élémentaire d'énergie interne s'exprime selon

$$dU = U_{t+dt}(\text{A'B'C'D'}) - U_t(\text{ABCD})$$

$$dU = U_{t+dt}(\text{A'B'CD}) + U_{t+dt}(\text{CDC'D'}) - U_t(\text{ABA'B'}) - U_t(\text{A'B'CD})$$

$$dU = U_{t+dt}(\text{CDC'D'}) - U_t(\text{ABA'B'}) + \frac{dU(\text{A'B'CD})}{dt} dt$$

Par ailleurs, en vertu du premier principe de la thermodynamique : $dU = \delta W + \delta Q$

En l'absence de travail autre que celui des forces de pression : $\delta W = P_e V_{ABA'B'} - P_s V_{CDC'D'}$

$$\begin{aligned} D' \text{ où : } P_e V_{ABA'B'} - P_s V_{CDC'D'} + \delta Q &= U_{t+dt}(CDC'D') - U_t(ABA'B') + \frac{dU(A'B'CD)}{dt} dt \\ \delta Q &= U_{t+dt}(CDC'D') + P_s V_{CDC'D'} - U_t(ABA'B') - P_e V_{ABA'B'} + \frac{dU(A'B'CD)}{dt} dt \\ \delta Q &= H_s(CDC'D') - H_e(ABA'B') + \frac{dU(A'B'CD)}{dt} dt \end{aligned}$$

On introduit alors le flux thermique q tel que $\delta Q = q dt$

En régime permanent $\frac{dU(A'B'CD)}{dt} = 0$

Soit finalement $q dt = H_s(CDC'D') - H_e(ABA'B')$

Pour l'expression de l'enthalpie ; on peut choisir de l'exprimer en fonction des débits massiques ou des débits molaires

1) En fonction des débits massiques :

$$\begin{aligned} H_s(CDC'D') &= h_{ms} D_{ms} dt & h_{ms} &= \text{enthalpie massique en sortie} \\ H_e(CDC'D') &= h_{me} D_{me} dt & h_{me} &= \text{enthalpie massique en entrée} \end{aligned}$$

Alors : $q dt = (h_{ms} D_{ms} - h_{me} D_{me}) dt$, soit $q = h_{ms} D_{ms} - h_{me} D_{me}$

Le mélange gazeux étant assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits, les enthalpies en entrée et en sortie peuvent également s'exprimer selon :

$H_s = \sum h_{mis} D_{mis} dt$: h_{mi} = enthalpie massique de l'espèce i , D_{mi} : débit massique de l'espèce i
Et de même $H_e = \sum h_{mie} D_{mie} dt$

Ainsi : $q = \sum h_{mis} D_{mis} - \sum h_{mie} D_{mie}$

2) En fonction des débits molaires, par analogie, on obtient :

$H_s = \sum h_{is} F_{is} dt$ et $H_e = \sum h_{ie} F_{ie} dt$ h_i = enthalpie molaire de l'espèce i $h_i = h_{mi} / M_i$

D'où $q = \sum h_{is} F_{is} - \sum h_{ie} F_{ie}$

Par ailleurs, en privilégiant les quantités de matière, pour une espèce i , le bilan de matière s'écrit

$$F_{ie} + F_{ip} = F_{is} \quad \text{avec} \quad F_{ip} = \bar{v}_i \dot{\xi} \quad \text{avec} \quad \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = r V_R$$

$$\begin{aligned} \text{Alors : } q &= \sum h_{is} (F_{ie} + F_{ip}) - \sum h_{ie} F_{ie} = \sum (h_{is} - h_{ie}) F_{ie} + \sum h_{is} F_{ip} \\ q &= \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{ie} + \sum h_{is} \bar{v}_i \dot{\xi} \\ q &= \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{ie} + \dot{\xi} \Delta_r H_s^\circ \end{aligned}$$

(Les capacités thermiques fournies sont les capacités molaires, d'où l'utilisation des grandeurs molaires et non des grandeurs massiques)

Reste alors à établir la relation entre $\Delta_r H_s^\circ$ et q_{gn}

q_{gn} est bien relié à l'enthalpie standard de réaction mais il a été calculé pour $T = 298 K$, qui n'est pas la température de sortie, $\Delta_r H_s^\circ = \Delta_r H^\circ(T_{sortie})$.

Compte tenu de l'indication, on ne peut pas faire l'approximation $\Delta_r H_s^\circ \simeq \Delta_r H^\circ(298K)$

Pour revenir à $\Delta_r H^\circ(298K)$ et q_{gn} , dans l'expression de q on privilégie l'entrée, soit

$$q = \sum h_{is} F_{is} - \sum h_{ie} F_{ie} = \sum h_{is} F_{is} - \sum (F_{is} - F_{ip}) h_{ie} = \sum (h_{is} - h_{ie}) F_{is} + \sum h_{ie} F_{ip}$$

$$\text{Soit } q = \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{is} + \sum h_{ie} \bar{v}_i \dot{\xi} = \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{is} + \dot{\xi} \Delta_r H_e^\circ$$

$$\text{Enfin la réaction étant supposée totale, } \dot{\xi} = F_{gne} = \frac{D_{mgn}}{M_{gn}} \text{ et par ailleurs } q_{gn} = \frac{-\Delta_r H^\circ(298K)}{M_{gn}}$$

$$\text{En conclusion : } \boxed{q = \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{is} - D_{mgn} q_{gn}}$$

Enfin, le réacteur étant supposé parfaitement calorifugé, $q = 0$ et :

$$T_s = T_e + \frac{q_{gn} D_{mgn}}{\sum C_{pmi} F_{is}}$$

Pour une expression plus explicite on introduit l'expression des flux molaires en sortie **dans le cadre de l'hypothèse de réaction totale et des réactifs introduits en proportions stoechiométriques** ; on n'a alors que les espèces CO_2 , H_2O et N_2 à considérer :

$$F_{N2s} = F_{N2e} = 0,8 F_{aire} = \frac{0,8 D_{mair}}{M_{air}}$$

$$F_{CO2s} = \dot{\xi} = \frac{D_{mgn}}{M_{gn}} \text{ et } F_{H2Os} = 2 \dot{\xi} = 2 \frac{D_{mgn}}{M_{gn}}$$

Il vient

$$T_s = T_e + \frac{q_{gn} D_{mgn}}{\frac{0,8 D_{mair}}{M_{air}} C_{pmN2} + \frac{D_{mgn}}{M_{gn}} C_{pmCO2} + 2 \frac{D_{mgn}}{M_{gn}} C_{pmH2O}} \quad (R1)$$

$$\text{Pour } D_{mair} = D_{m0} = 10 \frac{M_{air}}{M_{gn}} D_{mgn}$$

$$\boxed{T_s = T_e + \frac{q_{gn} M_{gn}}{8 C_{pmN2} + C_{pmCO2} + 2 C_{pmH2O}}}$$

A.N.

$$\boxed{T_s = T_e + 2435 \text{ K} = 2733 \text{ K ou } 2460^\circ\text{C}}$$

Il s'agit d'une valeur particulièrement élevée et en particulier elle est supérieure à celle que peuvent supporter les pales.

Aussi, le fonctionnement adiabatique n'est pas envisageable.

Remarques :

■ La puissance thermique libérée par la réaction, $\mathcal{P}_{th0}$, s'identifie à $\dot{\xi} \Delta_r H_e^\circ$, soit

$$q = \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{is} - \mathcal{P}_{th0}, \text{ d'où en fonctionnement adiabatique :}$$

$$\sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{is} = \mathcal{P}_{th0}$$

■ un bilan de matière plus général (demandé à la question suivante) s'écrit :

	CH_4	+	2O_2	=	CO_2	+	$2 \text{H}_2\text{O}$	N_2
Entrée	F_{CH4e}		$F_{O2e} = 0,2 F_{aire}$					$F_{N2e} = 0,8 F_{aire}$
Sortie	$F_{CH4e} - \dot{\xi}$		$F_{O2e} - 2\dot{\xi}$		$\dot{\xi}$		$2\dot{\xi}$	$F_{N2e} = 0,8 F_{aire}$
	$\frac{D_{mgn}}{M_{gn}} - \dot{\xi}$		$\frac{0,2 D_{mair}}{M_{air}} - 2\dot{\xi}$		$\dot{\xi}$		$2\dot{\xi}$	$\frac{0,8 D_{mair}}{M_{air}}$

▪ Si on néglige les variations de $\Delta_r H^\circ$ avec la température : $q \simeq \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{ie} + \xi \Delta_r H_e^\circ$
On obtient alors :

$$T_s = T_e + \frac{q_{gn} M_{gn}}{8 C_{pm N_2} + 2 C_{pm O_2} + C_{pm CH_4}}$$

A.N. $T_s = T_e + 2450 \text{ K} = 2748 \text{ K}$ ou 2475°C

L'ordre de grandeur de la température ainsi calculée reste tout à fait compatible avec la valeur précédente .

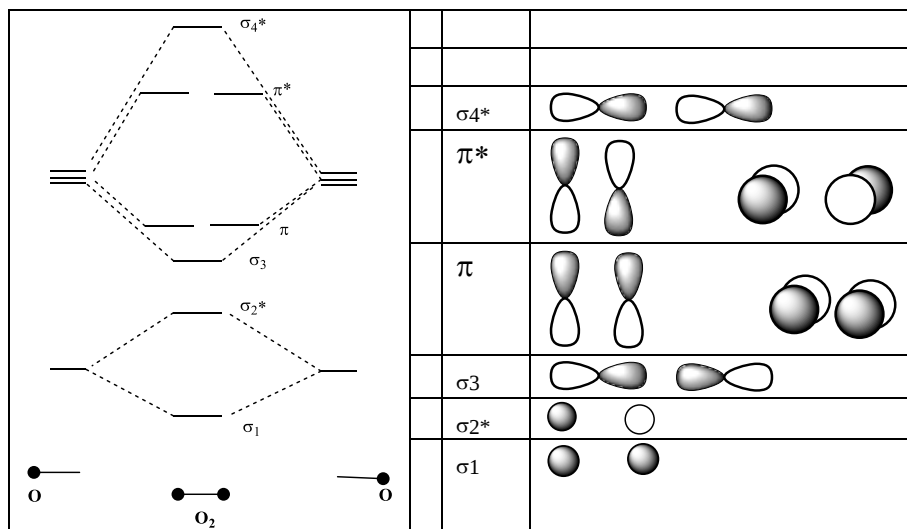
Deuxième partie : Application du modèle quantique

Premier exemple : dioxyde carbone (CCINP , PC , 2022)

Q12. Une orbitale atomique est caractérisée par 3 nombres quantiques : n , l , m

2s	2px	2py	2pz
n=2 , l= 0 , m=0	n=2 , l=1 , m=-1	n=2 , l=1 , m= 0	n=2 , l=1 , m= 1

Q13. Le diagramme de O_2 « étiré » est analogue à celui de O_2 : cf cours



Q14. Pour « O_2 étiré » , le recouvrement entre OA est faible : le niveau des OM est proche de celui des OA dont elles sont issues .

Q15 . Les propriétés de symétrie des deux fragments sont indiquées ci-dessus :

	2s	2px	2py	2pz	σ_1	σ_2^*	σ_3	π_x	π_y	π_x^*	π_y^*	σ_4^*
Oxy	S	S	S	A	S	A	S	S	S	A	A	A
Oxz	S	S	A	S	S	S	S	S	A	S	A	S
Oyz	S	A	S	S	S	S	S	A	S	A	S	S

Une condition pour que 2 orbitales puissent interagir est que leur recouvrement ne soit pas nul , ce qui est vérifié si elles présentent les mêmes propriétés de symétrie .

A partir du tableau précédent , les interactions possibles sont

Interaction à 3 orbitales $2s$, σ_1 , σ_3

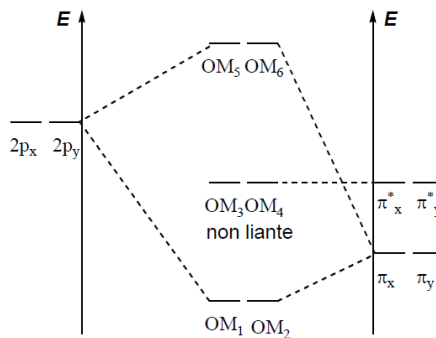
Interaction à 3 orbitales $2p_z$, σ_2^* , σ_4^*

Interaction à 2 orbitales $2p_x - \pi_x$

Interaction à 2 orbitales $2p_y - \pi_y$

Les orbitales π_x^* et π_y^* ne donnent aucune interaction , elles conduiront à 2 orbitales non liantes .

Q16. Les orbitales de type π sont celles qui sont issues d'un recouvrement latéral et les deux orbitales non liantes .



On peut relier la longueur d'une liaison à sa force , elle-même reliée à l'indice de liaison .

A partir du digramme des OM précédent rempli avec 8 électrons , on obtient pour CO_2 un indice de liaison $i = 0,5 (4 - 0) / 2$

Pour CO_2^+ , on a un électron en moins mais cet électron occupait une orbitale non liante : le nombre d'électrons sur des OM liantes ou antiliantes ne change pas . On retrouve le même indice de liaison.

Par conséquent les liaisons C-O ne varient pas d'une espèce à l'autre .

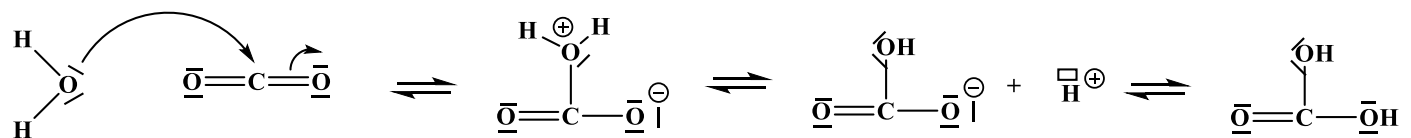
Q17. Orbitales frontalières de CO_2 :

- HO : de type π_x^* et π_y^* OM non-liante

- BV : OM avec forte contribution de la $2p_x(\text{C})$

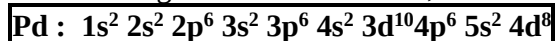
Lors de la formation de H_2CO_3 , l'eau intervient en tant que nucléophile . Aussi dans le cadre du modèle frontalier la formation de H_2CO_3 est interprétée par l'interaction HO (H_2O) – BV (CO_2) .

Mécanisme de formation :



Deuxième exemple : le complexe $[Pd(PPh_3)_4]$

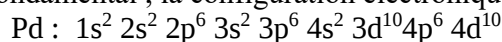
Q18. En respectant le principe de Pauli et la règle de Kleschkowski , on obtient



On compte

10 électrons de valence

Remarque : En réalité , dans l'état fondamental , la configuration électronique du palladium s'écrit :



Q19. Propriétés de symétrie des orbitales de (PPh_3) :

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
Oxy	S	S	S	S
Oyz	S	A	S	S
Oxz	S	S	A	S
Axe	S	NS	NS	A

Propriétés de symétrie des orbitales de valence du métal

	s	p_x	p_y	p_z
Oxy	S	S	S	A
Oyz	S	A	S	S
Oxz	S	S	A	S
Axe	S	NS	NS	NS

	dz^2	$dx^2 - y^2$	dxy	dxz	dyz
Oxy	S	S	S	A	A
Oyz	S	S	A	A	S
Oxz	S	S	A	S	A
Axe	S	A	A	A	A

Q20 . Deux orbitales doivent présenter les mêmes propriétés de symétrie pour pouvoir interagir (cad pour pouvoir se recouvrir) .

D'après les tableaux précédents , les conclusions sont les suivantes :

Orbitales du fragment	Orbitales du palladium avec lesquelles le revouvrement est possible	Correlation avec le diagramme fourni
ϕ_1	s et d_{z^2}	interaction à 3 orbitales OM_1 , OM_8 et OM_{11}
ϕ_2	p_x	Interaction à 2 orbitales OM_2 et OM_{12}
ϕ_3	p_y	Interaction à 2 orbitales OM_3 et OM_{13}
ϕ_4	$d_{x^2-y^2}$	Interaction à 2 orbitales : OM_4 et OM_9

Pas d'interaction possible pour p_z ni pour d_{xy} d_{xz} d_{yz} , ce qui conduit à 4 orbitales non liantes : OM_{10} OM_5 , OM_6 , OM_7

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

Q22. Rappels sur l'absorbance :

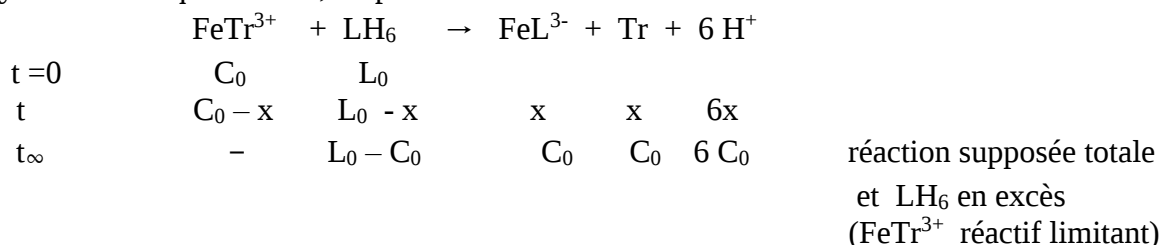
Définition : $A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \geq 0$

Relation de Beer Lambert valable uniquement pour les solutions très diluées

A : absorbance , *grandeur additive*

ϵ dépend de l'espèce et de la longueur d'onde de travail

Pour le système chimique étudié , on peut dresser le bilan de matière suivant



Expression de l'absorbance

Dans les conditions de mesure : 2 espèces absorbent FeTr^{3+} et FeL^{3-} :

$$A = \epsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}] + \epsilon_{\text{FeL}} l [\text{FeL}^{3-}]$$

$$A_0 = \epsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}]_0 = \epsilon_{\text{FeTr}} l C_0$$

$$A_t = \epsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}]_t + \epsilon_{\text{FeL}} l [\text{FeL}^{3-}]_t = \epsilon_{\text{FeTr}} l (C_0 - x) + \epsilon_{\text{FeL}} l x$$

$$A_\infty = \epsilon_{\text{FeTr}} l [\text{FeTr}^{3+}]_\infty + \epsilon_{\text{FeL}} l [\text{FeL}^{3-}]_\infty = \epsilon_{\text{FeL}} l C_0$$

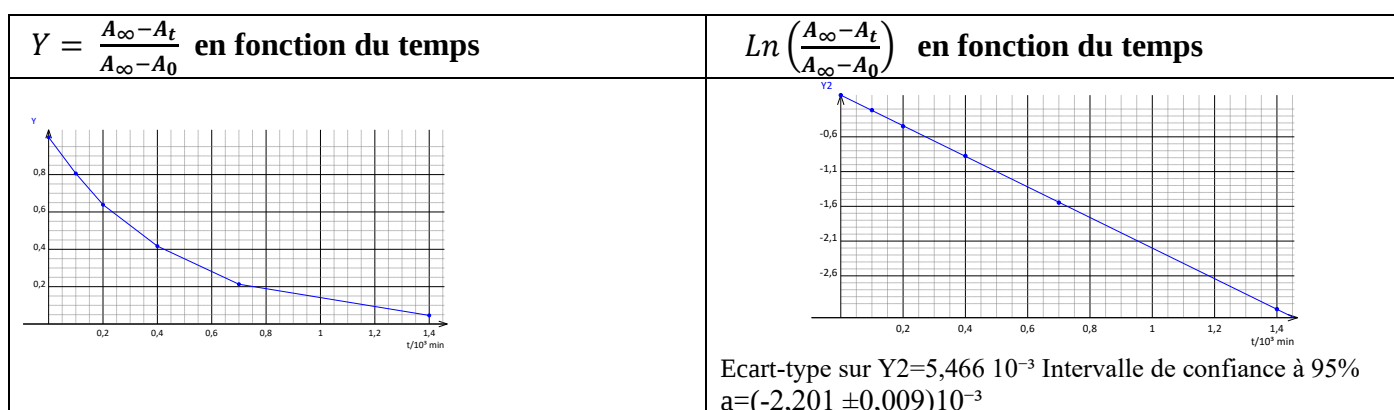
$$\text{D'où } A_\infty - A_t = \epsilon_{\text{FeL}} l (C_0 - x) - \epsilon_{\text{FeTr}} l (C_0 - x) = [\epsilon_{\text{FeL}} l - \epsilon_{\text{FeTr}} l] (C_0 - x)$$

$$A_\infty - A_0 = \epsilon_{\text{FeL}} l C_0 - \epsilon_{\text{FeTr}} l C_0 = [\epsilon_{\text{FeL}} l - \epsilon_{\text{FeTr}} l] C_0$$

Conclusion :

$$\frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = \frac{C_0 - x}{C_0} = \frac{[\text{FeTr}^{3+}]}{[\text{FeTr}^{3+}]_0}$$

Q23. On suppose que dans les conditions décrites la réaction admet un ordre 1 par rapport à la transferrine , alors $[\text{FeTr}^{3+}] = [\text{FeTr}^{3+}]_0 \exp(-k_{\text{obs}} t)$: $\ln([\text{FeTr}^{3+}]/[\text{FeTr}^{3+}]_0)$ doit être une fonction linéaire du temps



On observe bien une droite : **ordre = 1 et $k_{\text{obs}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$**

Pour une réaction d'ordre 1 , le temps de demi réaction vérifie $t_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{obs}}$

$$t_{1/2} = 315 \text{ min}$$

Q24. En supposant que l'ordre courant est l'ordre initial , la vitesse initiale peut s'exprimer selon

$$v_0 = k_{\text{obs}} [\text{FeTr}_3]_0$$

La période d'une centaine de minutes peut être considérée comme « le début de réaction » .

D'autre part , la vitesse -définie par une dérivée- s'identifie au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant les variations de $[\text{FeTr}^{3+}]$ en fonction du temps .

Or $[\text{FeTr}^{3+}] = [\text{FeTr}^{3+}]_0 \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$, soit encore à partir de la droite observée : $[\text{FeTr}^{3+}] = [\text{FeTr}^{3+}]_0 (a - bt)$

Alors $v = -\frac{d[\text{FeTr}]}{dt} = [\text{FeTr}]_0 b$, par conséquent

$$\boxed{\text{Valeur absolue du coefficient directeur de la droite} = k_{\text{obs}}}$$

Q25 . Le mécanisme proposé est analogue à celui du modèle de Michaelis -Menten pour une catalyse enzymatique .

$$\boxed{v_{\text{app}} = \frac{d[\text{FeL}]}{dt} = k_2 [\text{FeTrL}]}$$

Q26 . L'AEQS est une approximation qui s'applique à un intermédiaire réactionnel à condition qu'il soit consommé dans au moins une étape plus facile que celle au cours de laquelle il est formé. Alors après une période d'induction ,sa concentration devient négligeable para rapport à celle des autres espèces et stationnaire , ce qui s'écrit $\frac{d[\text{IR}]}{dt} \simeq 0$.

Appliquée à l'intermédiaire FeTrL , cette approximation s'écrit

$$(k_{-1} + k_2) [\text{FeTrL}] = k_1 [\text{FeTr}] [\text{L}]$$

Q27.La conservation de Tr s'écrit $[\text{FeTr}] + [\text{FeTrL}] + [\text{Tr}] = [\text{FeTr}]_0$

Soit en supposant [Tr] négligeable devant $[\text{FeTr}]$: $[\text{FeTr}] + [\text{FeTrL}] \simeq [\text{FeTr}]_0$

D'où en reportant dans l'expression de la question précédente :

$$(k_{-1} + k_2) [\text{FeTrL}] = k_1 ([\text{FeTr}]_0 - [\text{FeTrL}]) [\text{L}]$$

On en déduit

$$[\text{FeTrL}] = \frac{k_1 [\text{FeTr}]_0 [\text{L}]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [\text{L}]} \quad \text{et} \quad v_{\text{app}} = \frac{k_2 k_1 [\text{FeTr}]_0 [\text{L}]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [\text{L}]}$$

Par ailleurs $v_{\text{app}} = v = k_{\text{obs}} [\text{FeTr}]$, en début de réaction $v_{\text{app}0} = k_{\text{obs}} [\text{FeTr}]_0$

Par conséquent : $k_{\text{obs}} = \frac{k_2 k_1 [\text{L}]}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [\text{L}]}$

Et en début de réaction : $\boxed{k_{\text{obs}} = \frac{k_2 k_1 [\text{L}]_0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 [\text{L}]_0}}$

Q28 . La relation précédente se réécrit : $\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_2 k_1} \frac{1}{[\text{L}]_0} + \frac{1}{k_2}$

Pour déterminer les valeurs demandées , il suffit de tracer les variations de $1 / k_{\text{obs}}$ en fonction de $1 / [\text{L}]_0$, on doit observer une droite pour laquelle

$$\frac{1}{k_2} = \text{ordonnée à l'origine} \quad \text{et} \quad \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_2 k_1} = \text{coefficient directeur}$$

$$\boxed{k_2 = \frac{1}{\text{ordonnée à l'origine}} \quad \text{et} \quad \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} = \frac{\text{coefficient directeur}}{\text{ordonnée à l'origine}}}$$

Quatrième partie : CCINP , PC , 2024

Q15. Pour le système chimique siège de la réaction de synthèse du méthanol , on a

Paramètres intensifs : T , P , 4 fractions molaires , soit N = 6

Relations entre paramètres intensifs à l'équilibre : $K^\circ(T) = Q_{r\text{ eq}}$ $\sum x_i = 1$ soit R = 2

$$\text{Variance} = 6 - 2 = 4$$

L'introduction des réactifs dans les proportions stoechiométriques conduit à une nouvelle relation :
 $x(\text{H}_2) = 3 x(\text{CO}_2)$

Et si les réactifs sont seuls à être introduits on a aussi $x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{CH}_3\text{OH})$

Ainsi , on dispose de deux relations supplémentaires et alors :

$$\text{Nombre de degrés de liberté} = 6 - 4 = 2$$

Q16. Par application de la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ$ $\Delta_r H^\circ = -40 \text{ kJmol}^{-1}$

L'entropie standard de réaction vérifie par définition $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ$ $\Delta_r H^\circ = -180 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique

$\Delta_r S^\circ < 0$: en accord avec la diminution du nombre d'entités gazeuses (et donc du désordre)

Q17. Par définition , l'enthalpie libre standard de réaction vérifie : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$ soit

$$\Delta_r G^\circ_{(1)} = 14 \text{ kJmol}^{-1}$$

On a par ailleurs $\Delta_r G^\circ_{(1)} = -RT \ln K^\circ_{(1)}$: $\Delta_r G^\circ_{(1)} > 0$ implique alors $K^\circ_{(1)} < 1$: la réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée .

Q18. Par définition , le rendement en méthanol s'exprime selon

$$R = \frac{\text{quantité de méthanol formé}}{\text{quantité de méthanol formé si la réaction était totale}}$$

D'autre part , on peut dresser le bilan de matière en fonction de l'avancement de réaction ξ à l'équilibre :

	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$3 \text{ H}_{2(g)}$	=	$\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	n_{tot}
initial.	n_0		$3 n_0$					$2n_0$
équilibre	$n_0 - \xi$		$3n_0 - 3\xi$		ξ		ξ	$4n_0 - 2\xi$
	$n_0(1 - R)$		$3n_0(1 - R)$		$n_0 R$		$n_0 R$	$n_0(4 - 2R)$

Ainsi : $R = \frac{\xi}{n_0}$ d'où le bilan de matière ci-dessus exprimée en fonction du rendement

Par définition , la constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ_{(1)} = Q_{r\text{ eq}} = \prod a_i^{\bar{\nu}_i}$ et pour une espèce

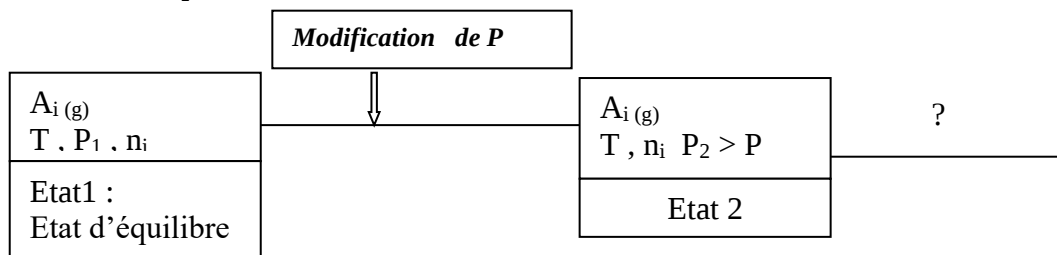
gazeuse $a_i = \frac{p_i}{p^\circ} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \frac{P}{p^\circ}$

On obtient alors $K^\circ_{(1)} = \frac{(n_0 R)^2 [n_0(4 - 2R)]^2}{n_0(1 - R) [3n_0(1 - R)]^3} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$ ou $K^\circ_{(1)} = \frac{4R^2(2 - R)^2}{27(1 - R)^4} \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$

Q19 . Influence de la pression

① Observation , analyse du graphe : pour une température fixée (lecture verticale) , on observe que le rendement augmente lorsqu'on passe de 30 à 90 bars , c'est à dire lorsque la pression augmente .

②Justification : on reprend le raisonnement du cours :



Condition d'évolution : $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

Or pour un état quelconque $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et $Q_r = \frac{n(CH_3OH) n(H_2O) n_{tot}^2}{n(CO_2) [n(H_2)]^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$

D'autre part , $K^\circ = Q_{r1}$

D'où $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = 2 RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

Ainsi pour $P_2 > P_1$: $\Delta_r G_2 < 0$ et le système évolue dans le sens $d\xi > 0$.

En d'autres termes , on retrouve que la réaction est favorisée par une augmentation de pression .

Q20 . Influence de la température

① Observation , analyse du graphe : pour une pression fixée, on observe que le rendement diminue lorsque la température augmente .

②Justification :

La relation de Van't Hoff s'écrit : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\Delta_r H^\circ < 0$: K° est une fonction décroissante de la température , par conséquent une augmentation de température conduit à une diminution du rendement .

Q21. Pour $493 \text{ K} < T < 553 \text{ K}$, on retrouve la conclusion thermodynamique précédente : le rendement diminue lorsque T augmente .

Par contre pour $T < 493 \text{ K}$, l'évolution du rendement en fonction de T est contraire à la conclusion thermodynamique . On peut interpréter ceci par des considérations cinétiques : l'augmentation de la vitesse avec la température est à l'origine de l'augmentation du rendement .

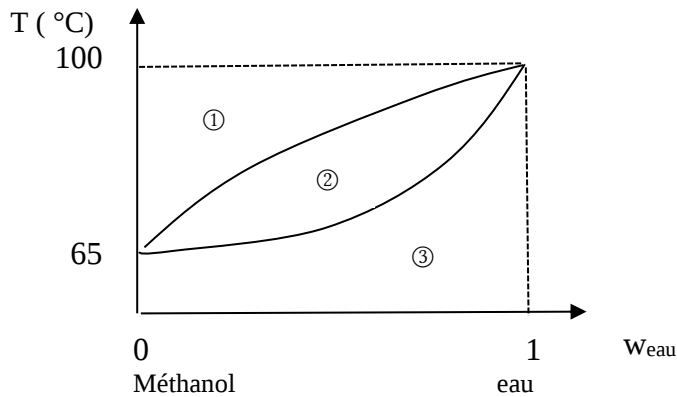
Q22. Le taux de conversion en CO_2 s'exprime selon $X_{CO_2} = \frac{\text{quantité de } CO_2 \text{ transformée}}{\text{quantité de } CO_2 \text{ initiale}} = \frac{\xi_1 + \xi_2}{n_0}$

Pour $T < 450 \text{ K}$, la sélectivité en CO est nulle , ce qui peut s'interpréter par l'absence de la réaction (2) dans le milieu . Alors l'évolution du taux de conversion est liée à la réaction (1) uniquement et on retrouve les conclusions précédentes : une augmentation de température conduit à une diminution du taux de conversion de CO_2 .

Pour $T > 450 \text{ K}$, il faut prendre en compte la réaction (2) et pour $T > 623 \text{ K}$, elle est même la seule réaction à se produire : on observe que le taux de conversion de CO_2 augmente avec T , ce qui permet de conclure que la réaction (2) est endothermique .

II-Etude du procédé industriel de rectification continue .

Q23. Des informations fournies , on déduit que le diagramme est un diagramme monofuseau ; on indique les températures d'ébullition du méthanol et de l'eau



Domaine

- ① 1 phase vapeur
- ② 1 phase vapeur
Et 1 phase liquide
- ③ 1 phase liquide

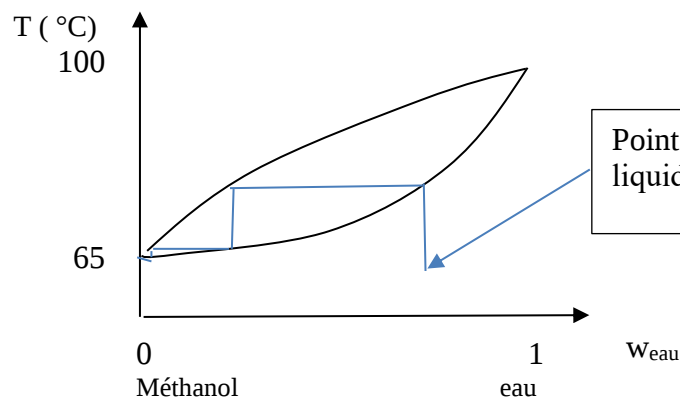
Dans toutes les phases on trouve de l'eau et du méthanol

Q24. On trace sur le diagramme précédent les plateaux .

Si la distillation est menée à son terme ,

le distillat est constitué de l'espèce la plus volatile pure c'est-à-dire de méthanol

le résidu est constitué d'eau .



Q25 . On procède à des bilans de matière : global et pour le méthanol