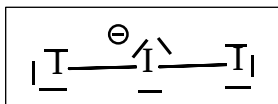


Première partie (Centrale , PC , 2021)

Q1. A l'ion triiodure on associe $3 \times 7 + 1 = 22$ électrons de valence , soit 11 doublets à répartir ... nécessairement on devra utiliser l'hypervalence de l'iode :



Conformément aux indications fournies , cet anion résulte d'une liaison halogène entre I_2 et I^- . Or une liaison halogène a les mêmes propriétés que la liaison hydrogène , en particulier sa directionnalité : les trois atomes impliqués dans la liaison doivent être alignés.

Rapport du concours :

Q2.

- Orbitales du fragment I_2 étiré

Pour le fragment $I—I$ étiré , le caractère σ des orbitales se justifie par le fait que ces orbitales présentent la symétrie de révolution par rapport à l'axe de liaison .

L'orbitale σ est liante : elle résulte du recouvrement en phases de deux orbitales p de chacun des atomes I du fragment.

L'orbitale σ^* est anti-liante : elle résulte du recouvrement en opposition de phase des 2 orbitales p de chacun des atomes I .

- Le diagramme des OM de la figure 4 fait apparaître une interaction à 3 orbitales σ , σ^* et p .

Cette interaction doit conduire à 3 OM .

Ce sont les 3 OM représentées .

Cependant , le diagramme ne fait pas apparaître de pointillés entre l'OM la plus basse en énergie et la σ^* , signifiant ainsi que la contribution de σ^* à cette OM est négligeable .

De même on peut constater que l'orbitale de fragment σ a une contribution négligeable à l'OM la plus haute en énergie .

Ainsi la BV (OM la plus haute en énergie) résulte d'un recouvrement en opposition de phase entre σ^* et p avec une contribution plus importante de σ^* (dissymétrie) que l'on peut représenter conventionnellement selon :



Cette représentation est conforme à l'OM obtenue par ORBIMOL sauf que la dissymétrie n'est pas respectée .

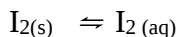
Pour la HO , on observe une différence notable : les calculs selon ORBIMOL conduisent à une orbitale non liante : on retrouve l'orbitale σ du fragment $I—I$ étiré .

Pour le diagramme de la figure 4 , les 3 orbitales σ , σ^* et p contribuent à sa formation : les deux sources ne sont pas cohérentes .

Remarque : le diagramme des OM déterminé en utilisant comme fragments I_2 étiré et l'ion iodure est celui présenté dans le DL3 . Le diagramme indiqué dans cet énoncé a été établi plutôt en considérant comme l'ion iodure et le fragment I_2 constitué de deux atomes d'iode consécutifs (2^{ème} fragmentation du DL)

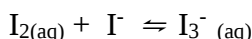
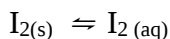
Q3. Pour le diiode les électrons responsables de la liaison sont décrits par l'orbitale σ liante .
Pour l'ion triiodure , la HO résulte du recouvrement en opposition de phase de l'orbitale p et de cette orbitale σ , ainsi des électrons occupent une orbitale à caractère partiellement anti liant , ce qui contribue à affaiblir la liaison , d'où l'allongement observé .

Q4. La solubilité du diiode en solution aqueuse est d'abord associée à la réaction de dissolution dont l'équation bilan s'écrit :



La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime selon $K_S^\circ = [\text{I}_{2(aq)}] / C^\circ$ et par ailleurs , si on considère une solution saturée , on a $[\text{I}_{2(aq)}] = s$, soit $K_S^\circ = 1,36 \cdot 10^{-3}$

En présence d'ion iodure , la modélisation de la solution saturée suppose de considérer les deux réactions



La solubilité s'exprime alors selon $s' = [\text{I}_{2(aq)}] + [\text{I}_3^-]$

Par ailleurs , l'application de la loi d'action des masses aux deux réactions conduit à :

$$K_S^\circ = \frac{[\text{I}_2]}{C^\circ} \quad \text{et} \quad K^\circ = \frac{[\text{I}_3^-] C^\circ}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}$$

Et enfin le bilan de matière associé à la réaction 2 conduit à $[\text{I}^-] = C_0 - [\text{I}_3^-]$

Ainsi , on obtient $K^\circ \frac{[\text{I}_2]}{C^\circ} = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]}$ ou $K^\circ K_S^\circ = \frac{[\text{I}_3^-]}{C_0 - [\text{I}_3^-]}$

On en déduit : $[\text{I}_3^-] = \frac{K^\circ K_S^\circ C_0}{1 + K^\circ K_S^\circ}$ et $s' = K_S^\circ C_0 + \frac{K^\circ K_S^\circ C_0}{1 + K^\circ K_S^\circ}$

Cette expression peut être simplifiée en faisant l'hypothèse $[\text{I}_3^-] \ll C_0$, alors

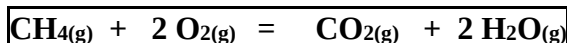
$$[\text{I}^-] \simeq C_0 \quad \text{et} \quad s' = K_S^\circ C_0 + K^\circ K_S^\circ C_0$$

A.N. $[\text{I}_3^-] =$ et $s' = 0,194 \text{ molL}^{-1}$

On observe donc une augmentation considérable de la solubilité lié à la liaison halogène forte et l'iode se trouve essentiellement sous la forme d'ions I_3^- en solution .

Deuxième partie (Centrale , PSI , 2025)

Q5. 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 ,

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

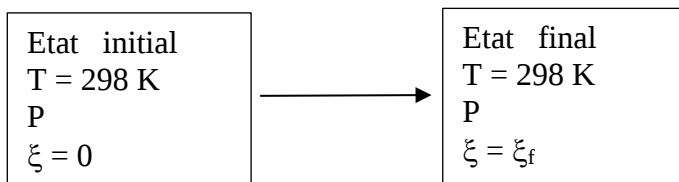
$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i = -5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

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

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

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

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

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

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

Q6. 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 $\mathcal{P}_{th0} = -D_{m,\text{gn}} q_{\text{gn}}$

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

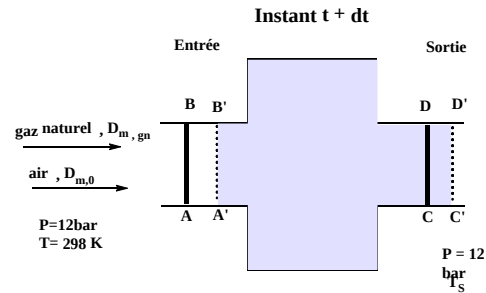
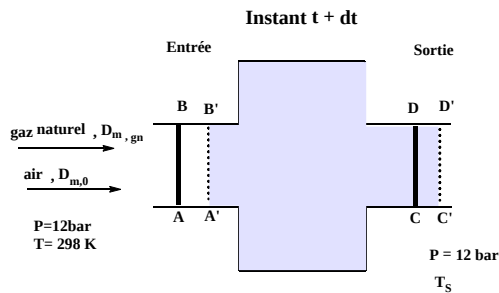
Q7. Bilan thermique Le terme « détaillé » suppose de présenter une démarche précise analogue à celle décrite en cours

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

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

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

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

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 : $\delta W = P_e V_{ABA'B'} - P_s V_{CDC'D'}$

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

$$\delta Q = U_{t+dt} (CDC'D') + P_s V_{CDC'D'} - U_t (ABA'B') - P_e V_{ABA'B'} + \frac{dU(A'B'CD)}{dt} dt$$

$$\delta Q = H_s (CDC'D') - H_e (ABA'B') + \frac{dU(A'B'CD)}{dt} dt$$

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 :

$$H_s (CDC'D') = h_{ms} D_{ms} dt \quad h_{ms} = \text{enthalpie massique en sortie}$$

$$H_e (CDC'D') = h_{me} D_{me} dt \quad h_{me} = \text{enthalpie massique en entrée}$$

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 :

$$H_s = \sum h_{mis} D_{mis} dt \quad : \quad h_{mi} = \text{enthalpie massique de l'espèce } i, D_{mi} : \text{débit massique de l'espèce } i$$

$$\text{Et de même } H_e = \sum h_{mie} D_{mie} dt$$

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

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

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

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

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

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

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

(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 $T = 298 \text{ K}$, 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 $\Delta_r H_s^\circ \approx \Delta_r H^\circ (298 \text{ K})$

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

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

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

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

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

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

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

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 :

$$F_{N_2 s} = F_{N_2 e} = 0,8 F_{air e} = \frac{0,8 D_{m,air}}{M_{air}}$$

$$F_{CO_2 s} = \dot{\xi}^\circ = \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} \quad \text{et} \quad F_{H_2O s} = 2 \dot{\xi}^\circ = 2 \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}}$$

Il vient

$$T_s = T_e + \frac{q_{gn} D_{m,gn}}{\frac{0,8 D_{m,air}}{M_{air}} C_{pmN_2} + \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} C_{pmCO_2} + 2 \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} C_{pmH_2O}} \quad (R1)$$

$$\text{Pour } D_{m,air} = D_{m0} = 10 \frac{M_{air}}{M_{gn}} D_{m,gn}$$

$$\boxed{T_s = T_e + \frac{q_{gn} M_{gn}}{8 C_{pmN_2} + C_{pmCO_2} + 2 C_{pmH_2O}}}$$

A.N.

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

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

$q = \sum C_{pmi} (T_s - T_e) F_{is} - \mathcal{P}_{th0}$, 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	+ 2 O ₂	= CO ₂	+ 2 H ₂ O	N ₂
Entrée	$F_{CH_4 e}$	$F_{O_2 e} = 0,2 F_{air e}$			$F_{N_2 e} = 0,8 F_{air e}$
Sortie	$F_{CH_4 e} - \dot{\xi}$	$F_{O_2 e} - 2\dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	$2\dot{\xi}$	$F_{N_2 e} = 0,8 F_{air e}$
	$\frac{D_{m gn}}{M_{gn}} - \dot{\xi}$	$\frac{0,2 D_{m air}}{M_{air}} - 2\dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	$2\dot{\xi}$	$\frac{0,8 D_{m air}}{M_{air}}$

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

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 .

Q8. En considérant la relation R1 , il apparait que si on augmente le débit massique d'air en entrée , on augmente le dénominateur et donc T_s diminuera .

Le choix d'un débit massique supérieur à D_{m0} peut s'expliquer par diverses raisons :

- La diminution de température en sortie , ce qui évite d'endommager les pales
- L'augmentation de la cinétique de la réaction

Q9. Il est préférable de dresser le bilan de matière d'abord en moles .

A titre de rappels , flux molaire et débit massique d'une espèce sont reliés par la relation $\mathbf{D}_{mi} = \mathbf{M}_i \mathbf{F}_i$.

	CH ₄	+ 2 O ₂	= CO ₂	+ 2 H ₂ O	N ₂
Entrée	$F_{CH_4 e}$	$F_{O_2 e} = 0,2 F_{air e}$			$F_{N_2 e} = 0,8 F_{air e}$
Sortie	$F_{CH_4 e} - \dot{\xi}$	$F_{O_2 e} - 2\dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	$2\dot{\xi}$	$F_{N_2 e} = 0,8 F_{air e}$
	$\frac{D_{m gn}}{M_{gn}} - \dot{\xi}$	$\frac{0,2 D_{m air}}{M_{air}} - 2\dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	$2\dot{\xi}$	$\frac{0,8 D_{m air}}{M_{air}}$

Dans les conditions retenues , le gaz naturel constitue le réactif limitant et la réaction est quantitative , ce qui se traduit par

$$\xi = \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} \text{ et } D_{m0} = 10 \frac{M_{air}}{M_{gn}} D_{m,gn} \text{ d'où } \xi = \frac{M_{gn}}{10 M_{air} M_{gn}} D_{m0} = \frac{D_{m0}}{10 M_{air}}$$

On en déduit :

	CH ₄	+	2 O ₂	=	CO ₂	+	2 H ₂ O	N ₂
Entrée	$F_{CH_4 e}$		$F_{O_2 e} = 0,2 F_{air e}$					$F_{N_2 e} = 0,8 F_{air e}$
Sortie	$F_{CH_4 e} - \dot{\xi}$		$F_{O_2 e} - 2\dot{\xi}$		$\dot{\xi}$		$2\dot{\xi}$	$F_{N_2 e} = 0,8 F_{air e}$
	-		$0,2 \left(\frac{D_{m,air}}{M_{air}} - \frac{D_{m0}}{M_{air}} \right)$		$\frac{D_{m0}}{10 M_{air}}$		$\frac{2 D_{m0}}{10 M_{air}}$	$\frac{0,8 D_{m,air}}{M_{air}}$

Q10. En introduisant les expressions des flux molaires en sortie dans la relation $T_s = T_e + \frac{q_{gn} D_{m,gn}}{\sum C_{pmi} F_{is}}$, on obtient l'équation vérifiée par le débit massique d'air : $\sum C_{pmi} F_{is} = \frac{q_{gn} D_{m,gn}}{T_s - T_e}$

$$\frac{0,8 D_{m,air}}{M_{air}} C_{pmN_2} + \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} C_{pmCO_2} + 2 \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} C_{pmH_2O} + 0,2 \left(\frac{D_{m,air}}{M_{air}} - \frac{D_{m0}}{M_{air}} \right) C_{pmO_2} = \frac{q_{gn} D_{m,gn}}{T_s - T_e}$$

$$D_{m,air} \left(\frac{0,8 C_{pmN_2}}{M_{air}} + \frac{0,2 C_{pmO_2}}{M_{air}} \right) = \frac{q_{gn} D_{m,gn}}{T_s - T_e} - \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} C_{pmCO_2} - 2 \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} C_{pmH_2O} + 0,2 \frac{D_{m0}}{M_{air}} C_{pmO_2}$$

A.N. $T_s = 1300^\circ\text{C}$, $T_e = 25^\circ\text{C}$ $q_{gn} = 50,1 \cdot 10^6 \text{ Jkg}^{-1}$ $M_{gn} = 16 \text{ gmol}^{-1} = 16 \cdot 10^{-3} \text{ kgmol}^{-1}$
 $D_{m0} 175 \text{ kgs}^{-1}$

Pour $T_s = 1300^\circ\text{C}$ $D_{m,air} = 350 \text{ kgs}^{-1}$

Q11. En revenant au bilan thermique établi à la question Q3 :

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

$$q = \sum h_{is} F_{is} - \sum h_{ie} F_{ie} = \sum (h_{is} - h_{ie}) F_{is} - D_{m,gn} q_{gn}$$

On introduit l'influence de T sur la capacité thermique molaire :

$$h_{is} - h_{ie} = \int_{T_e}^{T_s} C_{pmi}(T) dT$$

En fonctionnement adiabatique , on obtient :

$$\sum \left(\int_{T_e}^{T_s} C_{pmi}(T) dT \right) F_{is} = D_{m,gn} q_{gn}$$

Soit

$$\frac{0,8 D_{m,air}}{M_{air}} \int_{T_e}^{T_s} C_{pmN_2}(T) dT + \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} \int_{T_e}^{T_s} C_{pmCO_2}(T) dT + 2 \frac{D_{m,gn}}{M_{gn}} \int_{T_e}^{T_s} C_{pmH_2O}(T) dT + 0,2 \left(\frac{D_{m,air}}{M_{air}} - \frac{D_{m0}}{M_{air}} \right) \int_{T_e}^{T_s} C_{pmO_2}(T) dT = \frac{q_{gn} D_{m,gn}}{T_s - T_e}$$

Q12. Sans difficulté :

	A	B	C	D	E
Unité	$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-2} \text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-3} \text{mol}^{-1}$	$\text{JK}^{-4} \text{mol}^{-1}$	JKmol^{-1}

Q13. La valeur du débit d'air correspondant au maximum de la courbe est égale à 175 kgs^{-1} : on retrouve la valeur calculée associée à l'introduction des réactifs en proportions stoechiométriques .

On distingue ensuite deux comportements

1) $D_{\text{m air}} > D_{\text{m max}} = D_{\text{m 0}}$: la température en sortie est une fonction décroissante du débit massique d'air à l'entrée , ce qui est bien compatible avec la réponse à la question Q4.

2) $D_{\text{m air}} < D_{\text{m max}} = D_{\text{m 0}}$, on observe au contraire que la température en sortie est une fonction croissante du débit massique d'air .

Dans ce cas , O_2 est introduit en défaut par rapport au gaz naturel et devient le réactif limitant

Le bilan de matière se réécrit (avec $2\dot{\xi} = F_{\text{O}_2 e}$)

	CH_4	+	2O_2	=	CO_2	+	$2 \text{H}_2\text{O}$	N_2
Entrée	$F_{\text{CH}_4 e}$		$F_{\text{O}_2 e}$ $= 0,2 F_{\text{air } e}$					$F_{\text{N}_2 e} = 0,8 F_{\text{air } e}$
Sortie	$F_{\text{CH}_4 e} - \dot{\xi}$		$F_{\text{O}_2 e} - 2\dot{\xi}$		$\dot{\xi}$		$2\dot{\xi}$	$F_{\text{N}_2 e} = 0,8 F_{\text{air } e}$
	$\frac{D_{\text{m gn}}}{M_{\text{gn}}} - \frac{0,1 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}}$		—		$\frac{0,1 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}}$		$\frac{0,2 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}}$	$\frac{0,8 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}}$

On en déduit :

$$T_s = T_e + \frac{q_{\text{gn}} D_{\text{m,gn}}}{\frac{0,8 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}} C_{\text{pm N}_2} + \frac{0,1 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}} C_{\text{pm CO}_2} + \frac{0,2 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}} C_{\text{pm H}_2\text{O}} + \left(\frac{D_{\text{m gn}}}{M_{\text{gn}}} - \frac{0,1 D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}} \right) C_{\text{pm CH}_4}}$$

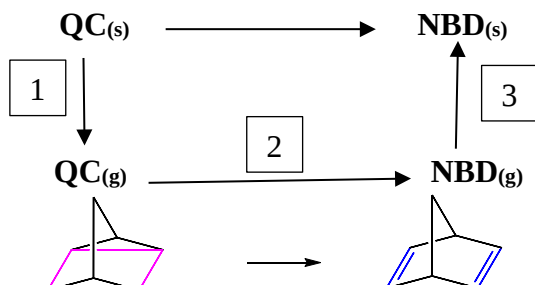
$$T_s = T_e + \frac{q_{\text{gn}} D_{\text{m,gn}}}{\left(\frac{D_{\text{m air}}}{M_{\text{air}}} \right) (0,8 C_{\text{pm N}_2} + 0,1 C_{\text{pm CO}_2} + 0,2 C_{\text{pm H}_2\text{O}} - 0,1 C_{\text{pm CH}_4}) + \left(\frac{D_{\text{m gn}}}{M_{\text{gn}}} \right) C_{\text{pm CH}_4}}$$

La croissance de la température avec le débit d'air s'interprète par la forte variation de la capacité thermique de CH_4 avec la température , variation nettement plus importante que celle des autres gaz conformément à la figure 2 .

Troisième partie : Autour du norbornadiène (X , PC , 2025)

I-Généralités

Q14. Par application de la règle de Hess , on peut utiliser un cycle enthalpique pour exprimer l'enthalpie standard de la réaction en faisant un bilan des liaisons rompues et des liaisons formées . Les enthalpies standard de dissociation étant définies à l'état gazeux , il est nécessaire d'introduire la sublimation des espèces . Ainsi , le cycle enthalpique que l'on peut proposer est le suivant :



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 + \Delta_r H^\circ_3$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{QC}) + (4 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C-C}) - 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C=C})) - \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{NBD})$$

Q15 . En introduisant l'approximation indiquée

$$\Delta_r H^\circ \simeq 4 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C-C}) - 2 \Delta_{\text{diss}} H^\circ (\text{C=C}) \quad \text{soit} \quad \Delta_r H^\circ = -160 \text{ kJmol}^{-1}$$

Q16. La calorimétrie est la méthode expérimentale permettant de déterminer les enthalpies standard de réaction .

Q17. Les valeurs d'enthalpie de dissociation utilisées pour faire le calcul sont des valeurs moyennes associées à des composés acycliques .

Dans le cas du composé bicyclique QC , la tension de cycle a une influence sur les enthalpies de dissociation qui ne peuvent pas être négligées .

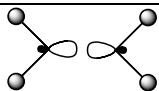
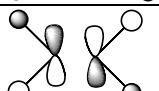
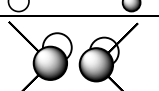
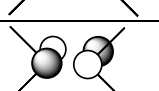
II- Etude de la cyclisation

Q18. En se basant sur le diagramme représenté sur la figure 13 , on dispose des orbitales des fragments CH₂ dont sont issues les OM . De plus la position énergétique des OM par rapport à celle des OA permet de conclure sur le caractère liant ou anti-liant des OM , ce qui renvoie à la nature du recouvrement , en phase ou en opposition de phase .

Les orbitales de fragment qui interagissent sont identiques : il n'y a pas de dissymétrie au niveau des OM de l'éthène

Cette question est une manière de contrôler la connaissance des résultats relatifs à l'interaction d e2 orbitales sur 2 centres .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

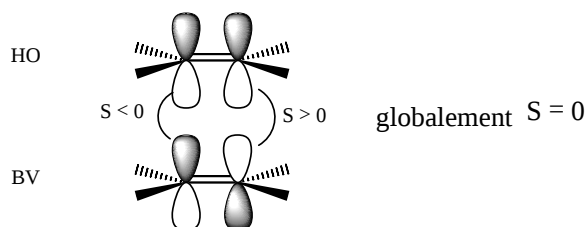
	Orbitales de fragment dont l' OM est issue	Caractère liant ou antiliant	Nature du recouvrement	Représentation conventionnelle
OM4	c	Liant	En phase	
OM 5	b	Anti -liant	En opposition de phase	
OM6	d	Liant	En phase	
OM 7	d	Anti-liant	En opposition de phase	

Q19 . Pour l'éthène une orbitale π est une orbitale moléculaire résultant d'un recouvrement latéral des orbitales de fragment , elle est antisymétrique par rapport aux plans contenant la liaison C- C , c'est-à-dire les plans xOy et xOz (les 2 atomes de carbone étant positionnés sur l'axe Ox) .

Les orbitales de fragment dont elle est issue doivent être antisymétriques par rapport à ces plans , il s'agit des orbitales b , d et f

Les OM π sont les orbitales OM3 , OM5 , OM6 , OM7 , OM8 et OM11

Q20. La cycloaddition ne peut s'interpréter que par le modèle du contrôle frontalier , ce qui suppose une interaction stabilisante entre la HO d'une molécule d'éthylène et la BV d'une autre molécule d'éthylène . La formation de liaisons simples suppose un recouvrement axial de ces orbitales frontalières , d'où une approche plan sur plan . Ainsi ,schématiquement :

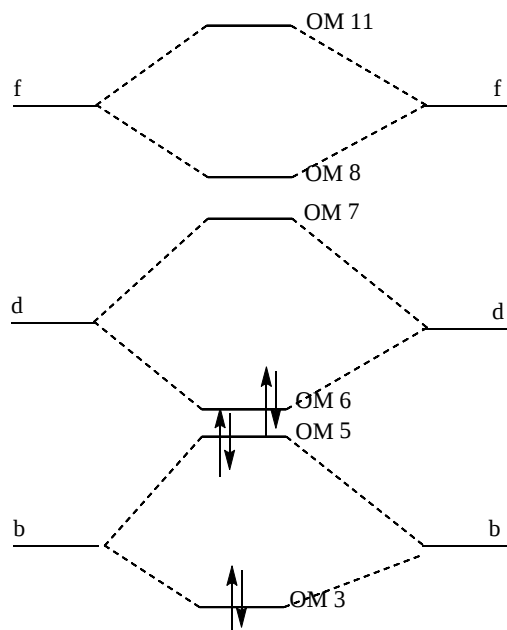
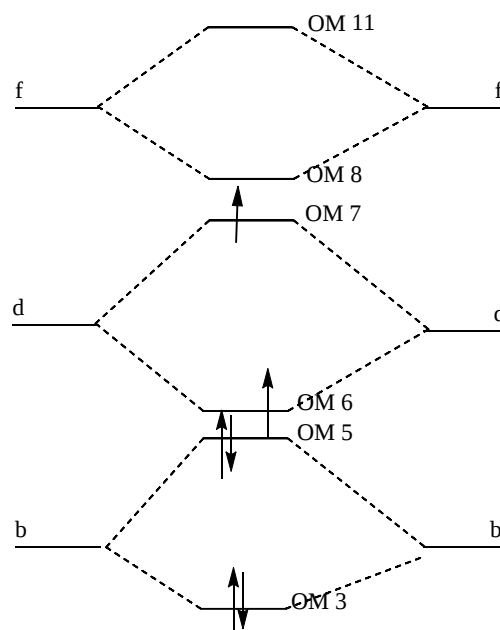


L'absence de recouvrement permet d'interpréter que la cycloaddition [2+2] est interdite .

Q21 . Le premier état excité est obtenu en envisageant la transition d'un électron de la HO (OM 6) vers la BV (OM 7) .

En se limitant aux Om de symétrie π , le diagramme des OM est le suivant :

Etat fondamental

1^{er} état excité

Q22. L'indice de liaison s'exprime selon $i = \frac{1}{2}(n - n^*)$

En se limitant au système p, on obtient $i = \frac{1}{2}(3 - 3^*)$

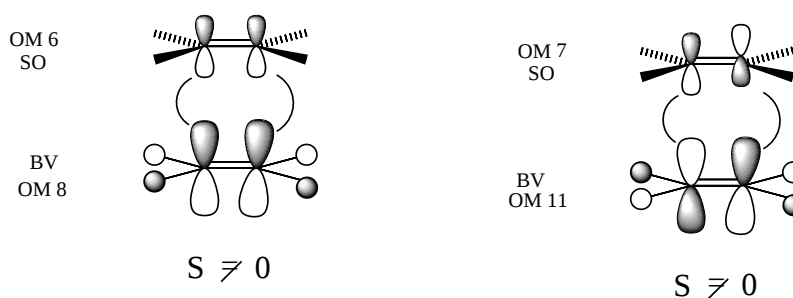
Cette valeur indique que pour ce premier état excité il n'existe pas de liaison π entre les deux atomes de carbone.

On notera que l'OM 4 est de symétrie σ , liante et principalement développée dans la région internucléaire entre les 2 carbone : les électrons décrits par cette orbitale contribuent à la liaison σ entre les deux atomes de carbone.

Ainsi, pour le premier état excité, on peut envisager une liaison simple C – C, pas de liaison π et on observe 2 électrons célibataires, il s'agit d'un biradical. En conclusion on peut proposer la structure de Lewis suivante



Q23. Une interaction à 2 électrons suppose que chacune des 2 SO de l'état excité peut interagir avec une orbitale vide. Effectivement l'OM6 peut interagir avec l'OM8 et l'OM7 peut interagir avec l'OM 11 :



Remarque : l'approche ne se fait plus plan sur plan ; les 2 molécules d'éthylène doivent se trouver dans deux plans perpendiculaires.

Q24. L'irradiation lumineuse permet la transition énergétique de la OM6 vers la OM 7 .

Q25. Conformément à la relation fondamentale décrivant toute interaction matière rayonnement , la transition entre les OM ne peut se faire que par absorption d'un rayonnement dont la longueur d'onde vérifie :

$$\Delta E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \text{ avec } \Delta E = E (\text{OM 7} - \text{OM6})$$

A.N $\lambda = 104 \text{ nm} : \text{domaine de l'UV}$

III – Etude de la libération d'énergie

Suivi cinétique

38. Pour tracer une courbe intensité -potentiel on utilise un montage à 3 électrodes :

39 . La concentration d'une espèce peut se déduire de l'intensité limite de diffusion : $i_{\text{lim}} = k [\text{espèce électroactive}]$

40 . A la surface de l'électrode de travail , deux réactions électroniques peuvent être envisagées :

Oxydation de QC selon $\text{QC} \rightarrow \text{QC}^+ + e$ $E^\circ = 0,56 \text{ V}$

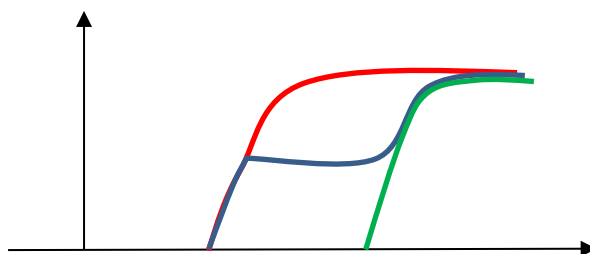
Oxydation de NBD selon $\text{NBD} \rightarrow \text{NBD}^+ + e$ $E^\circ = 1,17 \text{ V}$

t = 0 : Seule l'espèce QC est présente , on notera C_0 la concentration molaire de QC

t = 1/ 2 : les espèces QC et NBD sont présentes dans des proportions équimolaires : $[\text{QC}] = [\text{NBD}] = C_0 / 2$

t ∞ : on suppose que la réaction est totale , seule l'espèce NBD est présente et $[\text{NBD}] = C_0$

En assimilant le potentiel redox des deux couples à leur potentiel standard , on peut alors tracer l'allure suivante pour les courbes :



Q26. On considère la réaction redox d'équation bilan : $\text{QC} + \text{NBD}^+ \rightarrow \text{QC}^+ + \text{NBD}$

A 25° C , sa constante d'équilibre vérifie : $0,06 \log K^\circ = E^\circ (\text{NBD}^+ / \text{NBD}) - E^\circ (\text{QC}^+ / \text{QC})$

A.N . $0,06 \log K^\circ = (1,17 - 0,56) = 0,61$ $\log K^\circ \simeq 10$

Cette réaction est thermodynamiquement favorisée .

Q27. On peut utiliser un suivi potentiométrique .

Détermination des paramètres d'activation

Q28. D'après la loi empirique d'Arrhénius , la constante de vitesse s'exprime selon :

$k = A \exp (- E_a / RT)$ avec E_a : énergie d'activation de la réaction

A : facteur préexponentiel ou facteur de fréquence

La relation d'Eyring résulte d'une **modélisation**, elle a été établie à partir d'une analyse de la réaction à **l'échelle microscopique**.

Q29. Cette relation peut se réécrire :

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

Soit en posant $Y = \frac{k}{T}$: $\text{Ln} Y = \text{Ln}\left(\frac{k_B}{h}\right) - \frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT} = \text{Ln}\left(\frac{k_B}{h} C_0^{1-n}\right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}$

Il apparaît ainsi que $\text{Ln}(K/T)$ est une fonction affine de $1/T$, ce qui est effectivement observé sur la figure 15.

On en déduit

ordonnée à l'origine = $\text{Ln}\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} = 21$

coefficient directeur = $-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} = -1,25 \cdot 10^4$

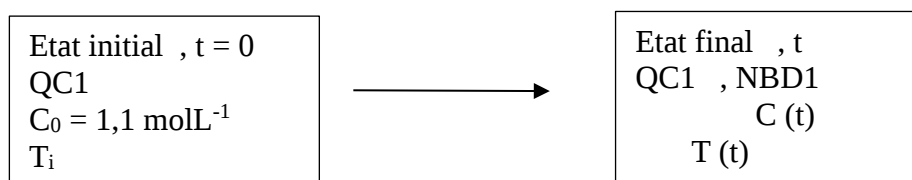
On obtient : $\Delta_r H^\ddagger = 10,4 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ $\Delta_r S^\ddagger = -23,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\ddagger < 0$: l'état de transition relatif à la transformation de QC1 en NBD1 est plus contraint que QC1

Suivi calorimétrique en réacteur fermé (modèle 1)

Q30. On considère comme système le système chimique constitué des deux espèces NBD1 et QC1 et on s'intéresse à son évolution dans le noir **après l'irradiation à 365 nm**. Alors le système n'est constitué que de QC1. →

On s'intéresse à la transformation entre les deux états décrits ci-dessous :



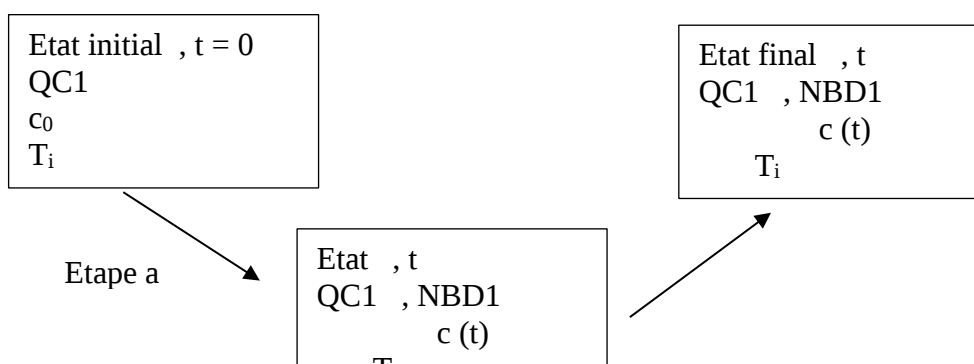
Le bilan de matière s'écrit

	QC1	NBD1	
t = 0	C_0		
t	$C_0 - x$	x	et $x = C(t)$

La transformation est réalisée dans une enceinte calorifugée, aussi $Q = 0$

Par ailleurs, à pression constante, d'après le premier principe de la thermodynamique : $Q = \Delta H$

Enfin, la fonction enthalpie étant une fonction d'état, sa variation est indépendante du chemin suivi, on peut envisager le chemin fictif suivant :



Etape b

Ainsi $\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b$ avec $\Delta H_a = \xi \Delta_r H^\circ (T_i) = c(t) V \Delta_r H^\circ (T_i)$
 $\Delta H_b = [C_{\text{toluène}} m_{\text{toluène}} + (c_0 V - \xi) M C_{\text{QC1}} + \xi M C_{\text{NBD1}}] (T(t) - T_i)$

Or $m_{\text{toluène}} = \rho_{\text{toluène}} V$, $C_{\text{QC1}} = C_{\text{NBD1}} = C$

En conclusion : $c(t) V \Delta_r H^\circ (T_i) + [C_{\text{Tol}} \rho_{\text{Tol}} V + c_0 V M C] (T(t) - T_i) = 0$

En négligeant les variations de l'enthalpie de réaction avec la température :

$$T(t) = T_i - \frac{\Delta_r H^\circ}{\rho_{\text{Tol}} C_{\text{Tol}} + c_0 M C} c(t)$$

On retrouve l'expression de l'énoncé en posant

$$K = \rho_{\text{Tol}} C_{\text{Tol}} + c_0 M C$$

Q31 . Par différenciation de l'expression précédente il vient

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{K} \frac{dc(t)}{dt}$$

Or la réaction est d'ordre 1 : $\frac{dc(t)}{dt} = k(T)(c_0 - c(t))$ et la dépendance de k en fonction de la température est donnée par la relation d'Eyring .

En introduisant ces relations dans l'égalité de départ , il vient :

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{K} k(T) (c_0 - c(t))$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{K} \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger}{RT}\right) (c_0 - c(t))$$

Et enfin $c(t) = (T(t) - T_i) \frac{K}{\Delta_r H^\circ}$:

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{K} \frac{k_B}{h} T \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger}{RT}\right) \left(c_0 + (T(t) - T_i) \frac{K}{\Delta_r H^\circ}\right)$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{K} \frac{k_B}{h} \frac{K}{\Delta_r H^\circ} T \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right) \left(T(t) + c_0 \frac{\Delta_r H^\circ}{K} - T_i\right)$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right) T \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right) \left(T(t) + c_0 \frac{\Delta_r H^\circ}{K} - T_i\right)$$

On retrouve l'expression de l'énoncé en posant :

$$\alpha = -\frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right) \quad \beta = \frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \quad \gamma = c_0 \frac{\Delta_r H^\circ}{K} - T_i$$

Q32 . La hausse de température maximale vérifie en particulier $\frac{dT(t)}{dt} = 0$ soit $T_{\max} = -\gamma$

D'où $\Delta T_{\infty} = T_{\max} - T_i = -\gamma - T_i$ $\Delta T_{\infty} = -c_0 \frac{\Delta_r H^{\circ}}{K}$

Q33. Il apparaît que la variation de température à l'intérieur du calorimètre est plutôt lente . Aussi , pour une durée d'expérience raisonnable , le risque d'atteindre la température maximale est limité .

Suivi de la température en réacteur ouvert

Q34. 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. $V_R = \pi \times (0,05)^2 \times 1 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ mL}$

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

Q35 . 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 : $v = k C = k C_0 (1 - X)$

Q36 . 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'énoncé :

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

Q37 . 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 apparaît au niveau de la constante de vitesse en utilisant la relation d'Arrhénius ou la relation d'Eyring

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

Q38. Par application du premier principe , le flux thermique q s'exprime selon :

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

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

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

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

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

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

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

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

Q39. Script Pyhon

Ligne 26 : expression de k selon la relation d'Eyring

Ligne 30 : expression de X établie à la question 54

Ligne 38 : $y1 = X_{cin} (T)$

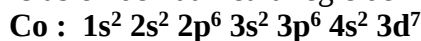
Ligne 39 : $y2 = X_{therm}(T)$

Q40. 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 .

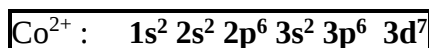
Q41 .

Modification du procédé par ajout d'un catalyseur

Q42. En en respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Kleschkowski , on obtient



Et on en déduit



Q43.

Q44. Par définition la Vitesse de formation de NBD s'exprime selon $v = \frac{d[NBD]}{dt}$

et d'après le mécanisme $\frac{d[NBD]}{dt} = k_2 [I]$

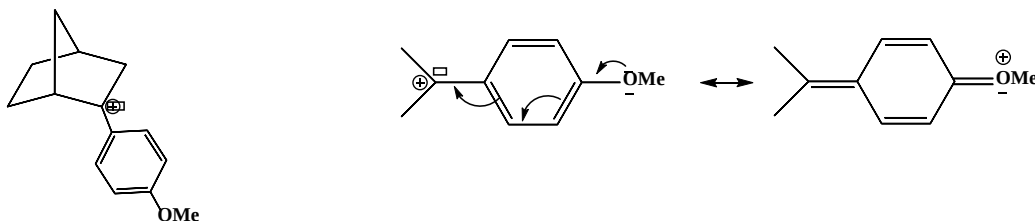
En appliquant l'AEQS à l'intermédiaire I , il vient $k_1 [QC][C] = (k_2 + k_{-1}) [I]$

La vitesse de formation de NBD peut alors s'exprimer selon : $v = k_2 \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} [QC][C]$

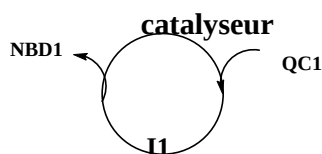
Q45. La figure 19 montre que l'énergie d'activation la plus élevée est celle associée à l'étape 1 dans le sens direct . Ainsi , on peut coonsidérer que cette étape est l'étape cinétiquement déterminante , d'où

$$v \simeq v_1 = k_1 [QC][C]$$

Q46. L'intermédiaire I_1 est le plus stable , ceci s'interprète par l'effet + M du groupe OMe sur le cycle benzénique porté par le site cationique .



Les intermédiaires I_3 et I_4 sont les moins stables parcequ'on n'a aucune stabilisation du site carbocationique. Pour l'intermédiaire I_2 , le groupe cyano – CN a des effets -M, ce qui peut conduire à une déstabilisation du C^+ : il est curieux qu'il soit plus bas en énergie que I_3 et I_4 Pour l'écriture du mécanisme, on conserve l'intermédiaire le plus stable (Postulat de Hammond)



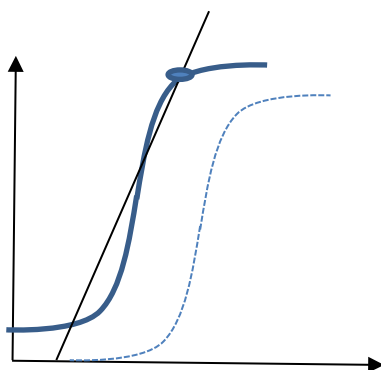
Q47. On observe que $(T - T_e)$ est une fonction croissante de C_0 , ce qui est conforme à la relation établie à la question 38.

Cependant, les valeurs expérimentales se retrouvent toutes au dessous de la courbe théorique : la température de sortie expérimentale est inférieure à celle prévue par le modèle, on peut alors revenir sur l'hypothèse du caractère adiabatique de la transformation. Elle n'est pas totalement vérifiée, il doit y avoir des fuites thermiques.

Q48. Le catalyseur n'intervient pas dans l'approche thermodynamique : on conserve la droite.

Par contre le catalyseur intervient dans l'approche chimique : la vitesse est augmentée. Aussi pour une durée de réaction donnée et une température donnée le taux de conversion est supérieur en présence du catalyseur.

Au niveau du graphe, l'augmentation du taux de conversion est matérialisée par une translation verticale de la courbe.



On peut alors envisager un point de fonctionnement haut.

Ainsi en introduisant ou pas un catalyseur il est possible de favoriser la réaction d'isomérisation.

Pas de point de fonctionnement : la réaction d'isomérisation ne se produit pas : phase de stockage

Point de fonctionnement haut : la réaction se produit : libération d'énergie.