

CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

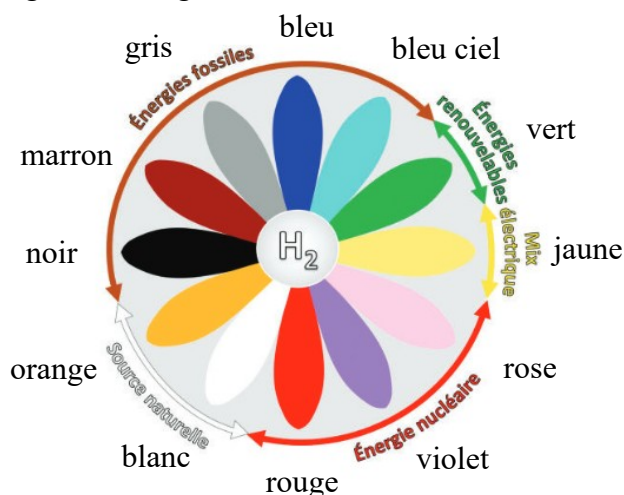
Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera son sujet.

Ce sujet comporte 12 pages numérotées de 1 à 12.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les couleurs de l'hydrogène

L'hydrogène (plus précisément le dihydrogène) pourrait jouer un rôle majeur afin de décarboner l'énergie. En effet, la pile à hydrogène permet de produire de l'énergie électrique à partir de dihydrogène et de dioxygène en ne rejetant que de l'eau. Pour comparer les différents modes d'obtention de l'hydrogène, on leur a attribué une couleur. Il s'agit bien évidemment d'une fausse couleur puisque le dihydrogène est un gaz incolore.



Couleur attribuée à l'hydrogène suivant la source d'énergie utilisée pour sa production
(d'après la société Chimique de France)

Le sujet comporte quatre parties indépendantes contenant chacune des questions indépendantes :

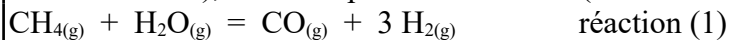
- Partie A : L'hydrogène gris
- Partie B : L'hydrogène bleu
- Partie C : L'hydrogène blanc et l'hydrogène orange
- Partie D : L'hydrogène vert et l'hydrogène rose

Les données numériques utiles à chaque partie sont regroupées à la fin de l'énoncé.

Partie A : L'hydrogène gris

Document 1 : Production du dihydrogène à partir du méthane

La méthode de production de dihydrogène la plus employée à l'échelle industrielle est le reformage du méthane par la vapeur d'eau. Ce vaporeformage se fait à haute température (entre 700 et 1000 °C), sous une pression modérée (20 à 30 bar), en deux étapes :



Le dihydrogène ainsi produit est qualifié de gris. **La quantité de CO₂ produite conjointement est importante : plus de 10 kg d'équivalent CO₂ par kg de dihydrogène (environ 12 kg selon l'ADEME).** Ce procédé est actuellement le moins onéreux (1,5 €/kg) et représente environ 95 % de la production mondiale de dihydrogène.

Source : Société Chimique de France

Dans toute cette partie, on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

A1. Justifier la valeur nulle de l'enthalpie standard de formation du dihydrogène gazeux à 298 K.

A2. Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

A3. Calculer l'enthalpie standard de réaction de la réaction (1) à 900 °C. Commenter le signe de la valeur obtenue.

A4. Calculer l'entropie standard de réaction de la réaction (1) à 900 °C. Commenter le signe de la valeur obtenue.

A5. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction de la réaction (1) à 900 °C, puis la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction (1) à 900 °C.

A6. La réaction (1) s'effectue à l'aide d'un catalyseur à base de nickel. Indiquer le rôle d'un catalyseur.

A7. Justifier des points de vue cinétique et thermodynamique le choix d'une température de 900 °C pour la réalisation de la réaction (1).

A8. En supposant que seules les réactions (1) et (2) aient lieu, écrire l'équation-bilan de la réaction notée (3) qui traduit la conversion du méthane par la vapeur d'eau en dihydrogène et dioxyde de carbone.

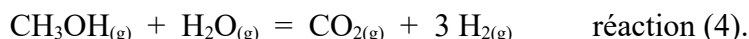
A9. Calculer la masse de dioxyde de carbone produite par la réaction (3) pour former 1 kg de dihydrogène.

A10. Commenter alors la phrase en gras du document 1 à l'aide des réponses aux questions **A3** et **A9**.

Partie B : L'hydrogène bleu

L'hydrogène est dit gris quand il est produit par reformage à la vapeur d'un combustible tel le méthane ou le méthanol. La production de dioxyde de carbone par ce procédé est importante comme indiqué dans la partie A. Dans certains dispositifs, le dioxyde de carbone est piégé et n'est pas rejeté dans l'atmosphère. L'hydrogène ainsi produit est qualifié de bleu.

Le transport maritime est une source importante d'émission de gaz à effet de serre car les navires sont équipés de moteurs consommant du fioul ou du diesel. Le projet HyMethShip développe des navires qui consomment du méthanol pour produire du dihydrogène par action de la vapeur d'eau selon la réaction d'équation-bilan :



Le dihydrogène formé est utilisé dans un moteur pour propulser le navire. Le dioxyde de carbone formé est liquéfié puis stocké et donc non rejeté dans l'atmosphère.

L'étude cinétique de cette réaction a fait l'objet d'un travail de thèse (Reuse P, Production d'hydrogène dans un réacteur microstructuré, Thèse de doctorat, EPFL, 2003, p.72-81).

La réaction est étudiée à température et pression fixées. L'utilisation d'un catalyseur est nécessaire.

L'étude montre que le dioxyde de carbone CO_2 n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction notée v .

En revanche, CH_3OH , H_2O et H_2 interviennent dans la loi de vitesse avec un ordre partiel respectif noté α , β et δ . La constante de vitesse est notée k .

B1. Donner l'expression générale de la vitesse de la réaction (4) en faisant apparaître les trois ordres partiels.

La détermination de la valeur des trois ordres partiels est réalisée à l'aide de la méthode différentielle.

B2. Expliquer le principe de cette méthode afin de déterminer α en précisant les conditions expérimentales.

Les expériences sont menées dans les conditions suivantes :

température : $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$;

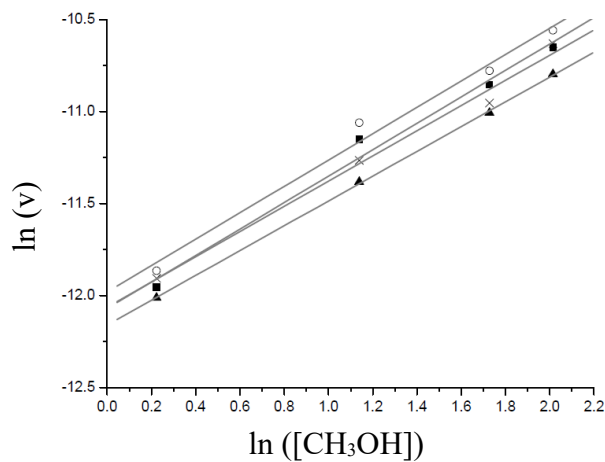
pression : $P = 1,5 \text{ bar}$;

masse de catalyseur : $m = 30 \text{ mg}$.

Afin d'être intensive vis-à-vis de la quantité de catalyseur, la vitesse v s'exprime par unité de masse de catalyseur soit en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les concentrations intervenant en abscisse des figures sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

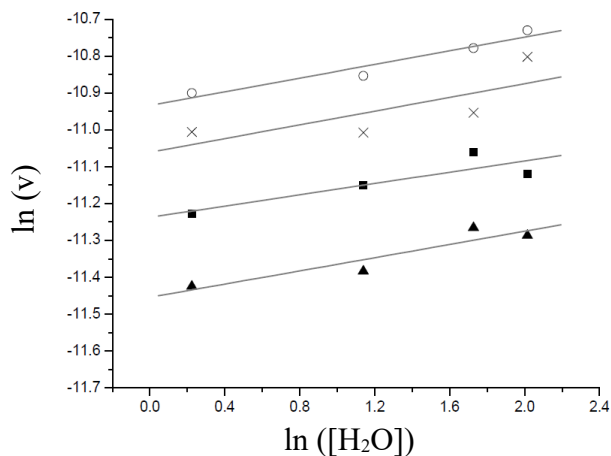
Les espèces maintenues à concentration constante sont indiquées dans la légende des différents graphiques (on donne leur fraction molaire dans la phase gazeuse).



La pente moyenne des 4 modélisations affines vaut 0,7.

Figure 1 : Suivi de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([CH_3OH])$ dans les 4 conditions suivantes :

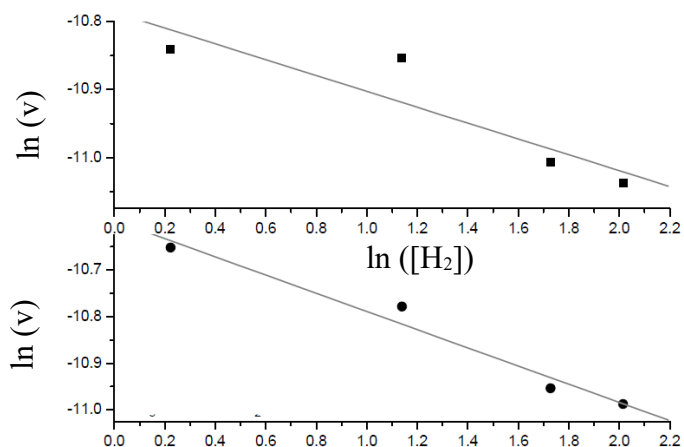
- : H_2O : 5 %, H_2 : 5 % ○ : H_2O : 9 %, H_2 : 5 %
 ▲ : H_2O : 5 %, H_2 : 9 % × : H_2O : 9 %, H_2 : 9 %



La pente moyenne des 4 modélisations affines vaut 0,1.

Figure 2 : Suivi de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([H_2O])$ dans les 4 conditions suivantes :

- : CH_3OH : 5 %, H_2 : 5 % ○ : CH_3OH : 9 %, H_2 : 5 %
 ▲ : CH_3OH : 5 %, H_2 : 9 % × : CH_3OH : 9 %, H_2 : 9 %



La pente moyenne des 2 modélisations affines vaut -0,2.

Figure 3 : Suivi de $\ln(v)$ en fonction de $\ln([H_2])$ dans les 2 conditions suivantes :

- : CH_3OH : 9 %, H_2O : 5 % ● : CH_3OH : 9 %, H_2O : 9 %

B3. Exploiter les résultats des expériences regroupés dans les figures 1, 2 et 3 pour déterminer numériquement les trois ordres partiels α , β et δ .

B4. Expliquer pourquoi le dihydrogène est qualifié d'inhibiteur de la réaction.

B5. La vitesse s'exprimant en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et en choisissant d'exprimer les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, déterminer l'unité de k .

L'étude se poursuit avec l'influence de la température T sur la constante de vitesse k .
Le résultats sont regroupés dans le tableau 1.

T (K)	k (unité déterminée en B5.)
245	$32,8\cdot 10^{-6}$
275	$82,9\cdot 10^{-6}$

Tableau 1 : Valeurs de la constante de vitesse pour deux températures.

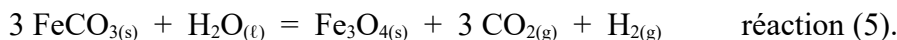
B6. Rappeler l'expression de la loi d'Arrhénius.

B7. Calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction étudiée.

Partie C : L'hydrogène blanc et l'hydrogène orange

En 2023, une réserve naturelle de dihydrogène a été découverte dans le sous-sol lorrain. On parle alors d'hydrogène blanc.

La formation naturelle du dihydrogène résulte de la réaction entre le carbonate de fer, FeCO_3 , présent dans les roches du sous-sol et l'eau d'infiltration, selon la réaction d'équation-bilan :



C1. Donner la configuration électronique de l'atome de fer dans son état fondamental.

C2. Indiquer les électrons de valence et préciser les valeurs des nombres quantiques n et ℓ associés.

C3. Préciser le remplissage de la sous-couche 3d en nommant et en énonçant la règle utilisée.

Document 2 : Configuration électronique des ions et stabilité des configurations électroniques

Pour déterminer la configuration électronique d'un ion monoatomique, il faut commencer par écrire la configuration électronique de l'atome neutre, puis ajouter ou retirer des électrons à cette configuration pour atteindre l'ion.

Pour les anions, des électrons sont ajoutés selon la règle de Klechkowski.

Pour les cations, des électrons sont retirés à partir des sous-couches de n le plus élevé.

Les configurations électroniques les plus stables sont celles des gaz nobles dans lesquelles les couches électroniques sont entièrement remplies. Par ailleurs, les configurations électroniques qui présentent des sous-couches entièrement remplies ou à moitié remplies dans le cas des sous-couches p, d ou f, ont une stabilité particulière.

C4. À l'aide du document 2, justifier la stabilité des ions Fe^{3+} .

L'ion carbonate a pour formule CO_3^{2-} .

C5. Écrire le schéma de Lewis de l'ion carbonate, puis proposer une représentation tridimensionnelle à l'aide du modèle VSEPR et nommer sa géométrie.

C6. Comparer les longueurs de liaison et les angles de liaisons de l'ion carbonate. Justifier votre réponse.

Le carbonate de fer, FeCO_3 , est très peu soluble dans l'eau.

C7. Calculer la solubilité du carbonate de fer dans l'eau pure à 298 K en négligeant les propriétés acido-basiques des ions carbonate.

C8. Calculer le pH de la solution obtenue (toute éventuelle hypothèse faite sur l'avancement de la réaction devra être vérifiée a posteriori). Montrer que les propriétés acido-basiques des ions carbonate ne peuvent pas être négligées.

C9. Écrire la réaction de dissolution du carbonate de fer qui prend en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate et calculer numériquement sa constante thermodynamique d'équilibre.

C10. Calculer alors la solubilité du carbonate de fer en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

C11. Calculer le pH de la solution saturée et conclure sur la pertinence du choix de la réaction écrite en C9.

La magnétite ou tétr oxyde de tri fer, de formule brute Fe_3O_4 , est un solide ionique c'est-à-dire un assemblage de cations et d'anions. Dans les oxydes, l'oxygène est sous forme de l'anion oxyde O^{2-} .

C12. Déterminer, en pourcentage, la composition de la magnétite en cations Fe^{2+} et Fe^{3+} .

C13. À l'aide des nombres d'oxydation, montrer que la réaction (5) est bien une réaction d'oxydoréduction en précisant l'élément oxydé et l'élément réduit.

Il est possible de mettre à profit ce type de réactions d'oxydoréduction en injectant de l'eau avec des pompes dans des roches riches en oxyde de fer, FeO . Le dihydrogène dégagé par réaction de cette eau avec FeO et capté en surface, est dénommé hydrogène orange en raison de la couleur de nombreux composés de fer (III).

C14. Sachant que les couples redox mis en jeu sont $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ et H^+/H_2 , écrire les demi-équations électroniques puis l'équation-bilan de la réaction.

Cette technique devient intéressante quand elle est couplée avec la séquestration du dioxyde de carbone dans les roches.

En effet, en injectant du CO_2 dans l'eau, il est possible de le combiner à des roches contenant des oxydes de magnésium selon la réaction d'équation-bilan :



Cette réaction a lieu dans le sous-sol où règnent une pression égale à 100 bar et une température égale à 185 °C.

On considère un système siège d'une transformation chimique à pression P et température T constantes.

C15. Rappeler l'expression de l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$, en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction, $\Delta_r G^\circ$, et du quotient réactionnel, Q .

C16. Rappeler la condition d'équilibre chimique et en déduire l'expression de $\Delta_r G^\circ$ en fonction de la constante thermodynamique d'équilibre K° . Établir alors l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction du quotient réactionnel et de la constante thermodynamique d'équilibre.

C17. Rappeler la condition d'évolution d'un système chimique, puis en déduire le sens d'évolution spontanée du système chimique suivant la valeur du rapport Q/K° .

Pour la réaction (6), on calcule à 25 °C : $\Delta_r H^\circ(25\text{ °C}) = -80,4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $K^\circ(25\text{ °C}) = 10^{10,0}$.

C18. Rappeler la loi de Van't Hoff, puis en déduire, en précisant d'éventuelle(s) hypothèse(s), la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à la température de 185 °C.

C19. Montrer qu'à partir d'une concentration en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ dont on calculera la valeur numérique, la réaction (6) est spontanée à 185 °C.

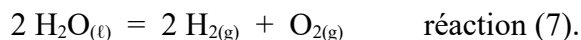
À la pression de 100 bar et à la température de 185 °C, la solubilité de CO_2 dans l'eau est de 4 % en masse, c'est à dire de 4 g de CO_2 pour 100 g d'eau.

C20. Conclure quant à faisabilité de la séquestration géologique.

Partie D : L'hydrogène vert et l'hydrogène rose

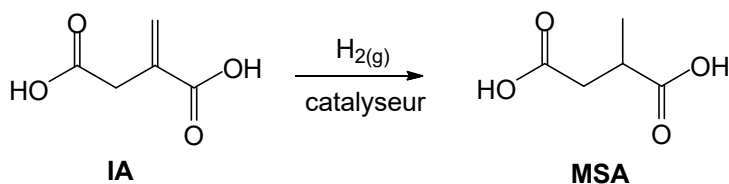
Il est possible de produire du dihydrogène par électrolyse de l'eau. Quand l'énergie nécessaire à l'électrolyse est d'origine renouvelable (solaire ou éolienne par exemple), le dihydrogène est qualifié de vert, quand l'énergie est d'origine nucléaire, le dihydrogène est qualifié de rose.

Le dihydrogène est produit selon la réaction d'électrolyse d'équation-bilan :



La production de dihydrogène par électrolyse coûte très cher en comparaison de la production par reformage du méthane vue dans la partie A. Néanmoins, il est possible de rendre cette production rentable en utilisant une partie du dihydrogène formé pour transformer des produits chimiques bruts issus de la biomasse en produits chimiques de haute qualité pour l'industrie.

Un exemple est la production par hydrogénation de l'acide méthylsuccinique (MSA) à partir d'acide itaconique (IA) issu de la biomasse.



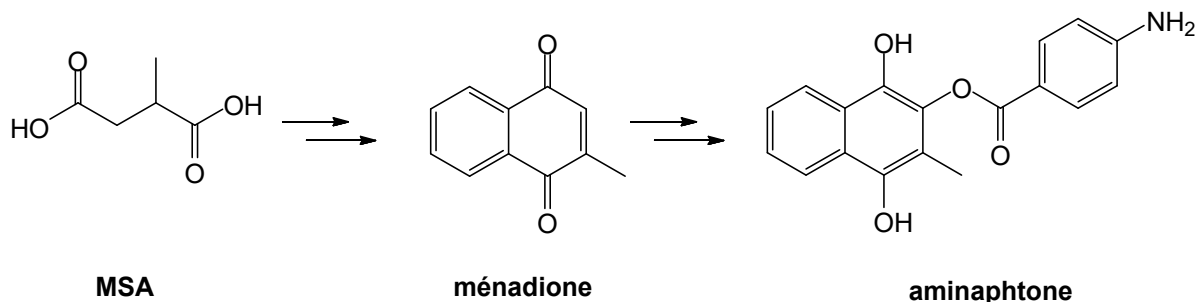
D1. Proposer un catalyseur pouvant permettre l'hydrogénation de l'IA en MSA.

D2. Donner le nom en nomenclature officielle de l'acide méthylsuccinique MSA.

D3. Indiquer le nombre de stéréoisomères du MSA, les représenter en justifiant le stéréodescripteur du ou des carbones asymétriques.

D4. Préciser la relation de stéréochimie entre les molécules précédentes et justifier en quelle proportion elles sont formées. Indiquer le qualificatif donné au mélange obtenu.

L'acide méthylsuccinique (MSA) est un précurseur de la ménadione, elle-même utilisée pour synthétiser l'aminaphtone qui est un médicament vasoprotecteur.



La voie de synthèse de la ménadione étudiée est indiquée sur la figure 4.

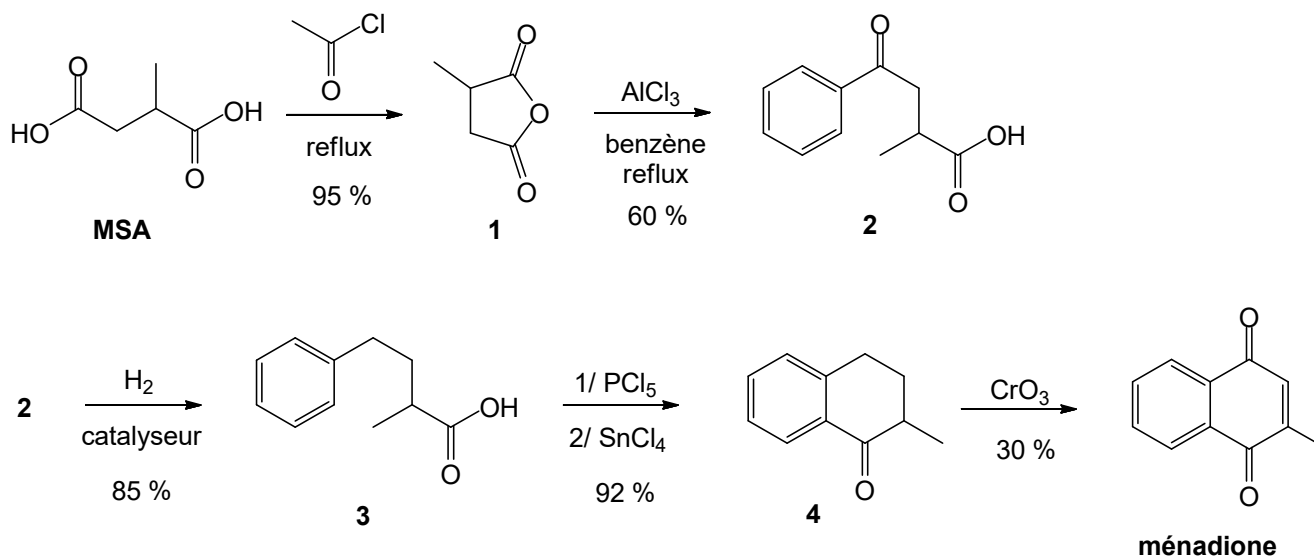


Figure 4 : Synthèse de la ménadione à partir du MSA.
Le rendement de chaque étape est indiqué sous les réactifs.

D5. Réaliser un schéma légendé du montage utilisé pour la synthèse de **1**. Indiquer l'intérêt d'un tel montage.

Lors de la formation de **1**, il se forme tout d'abord deux espèces **0** et **0bis** de formule brute $C_7H_{10}O_5$ par action du chlorure d'éthanoyle (CH_3COCl) avec le MSA. Ces deux espèces ne sont pas isolées et évoluent vers **1**.

Un suivi du milieu réactionnel par spectroscopie infrarouge permet d'établir que les espèces **0** et **0bis** possèdent toutes les deux trois bandes fines et intenses vers 1700, 1770 et 1820 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge du MSA présente deux bandes fines et intenses vers 1700 cm^{-1} .

D6. Calculer le nombre d'insaturations des composés **0** et **0bis**. En l'absence de cycles et de triples liaisons préciser l'information structurale que l'on peut en déduire sur **0** et **0bis**.

D7. À l'aide des données spectroscopiques, identifier et nommer les groupes fonctionnels présents dans les espèces **0** et **0bis**.

D8. Représenter **0** et **0bis** en formule topologique.

D9. Proposer un mécanisme de formation de l'une des deux espèces par analogie avec le mécanisme d'estérification.

D10. Expliquer l'intérêt de former les espèces **0** et **0bis**, puis écrire le mécanisme de formation de **1** à partir de **0** ou **0bis** au choix.

D11. Nommer le type de sélectivité lors du passage de **2** à **3**.

D12. Calculer le rendement global de la synthèse de la ménadione à partir du MSA.

La voie de synthèse de l'aminaphtone à partir de la ménadione est indiquée sur la figure 5.

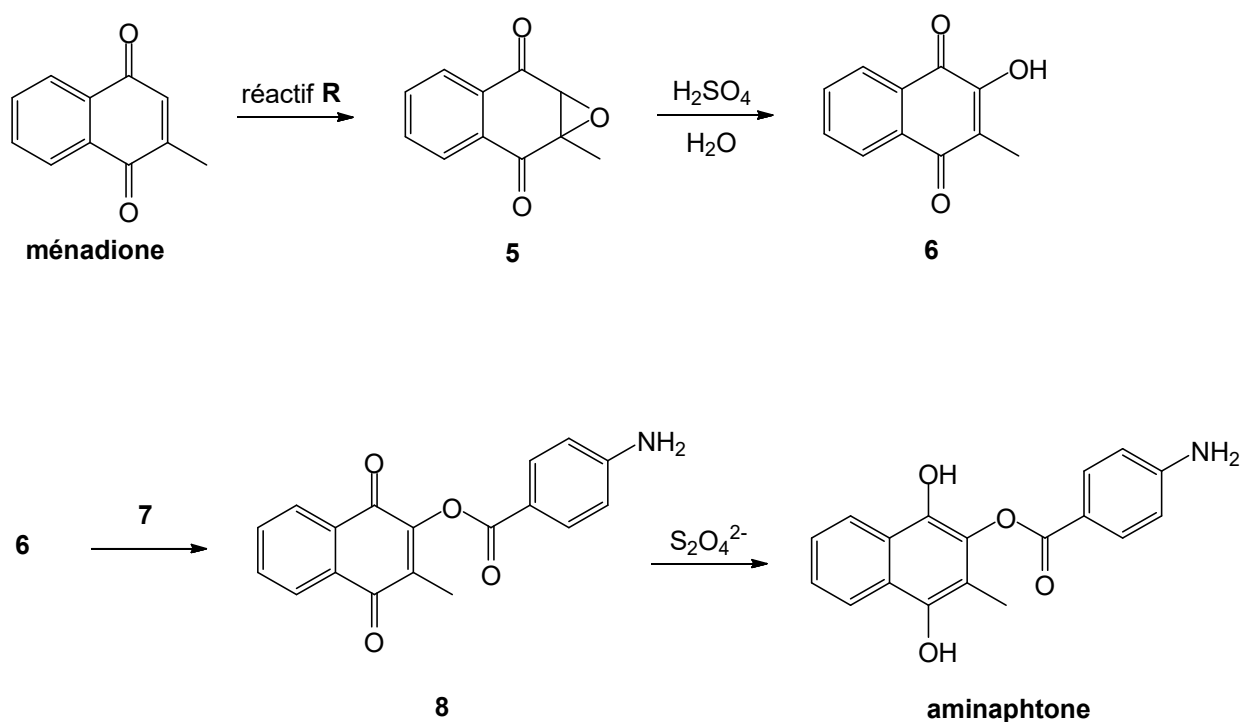


Figure 5 : Voie de synthèse de l'aminaphtone

D13. Donner la formule d'un réactif **R** pouvant former **5** et nommer cette réaction.

En milieu acide, le cycle à 3 atomes s'ouvre pour donner un 1,2-diol, qui évolue ensuite pour donner **6**.

D14. Représenter ce 1,2-diol sans tenir compte de la stéréochimie.

D15. Proposer un mécanisme de formation de **6** à partir du 1,2-diol en justifiant le choix du carbocation formé intermédiairement. Indiquer l'élément « moteur » de la formation de **6**.

D16. Proposer une espèce **7** pour former **8** à partir de **6**.

D17. La dernière étape utilise l'ion dithionite $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Écrire le schéma de Lewis de l'ion dithionite sachant qu'il y a une liaison simple entre les deux atomes de soufre.

D18. Indiquer la nature de la réaction que subit **8**.

Données numériques utiles :

élément	H	C	O	S	Fe
numéro atomique Z	1	6	8	16	26
masse molaire M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,0	12,0	16,0	32,0	55,8

espèce chimique	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K	- 74,4	- 241,8	- 110,5	0
entropie molaire standard S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K	186,3	188,8	213	130,7

constante des gaz parfaits :

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

conversion d'unités :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$T (\text{K}) = 273 + T (^\circ\text{C})$$

produit ionique de l'eau à 298 K :

$$K_e = 10^{-14,0}$$

produit de solubilité à 298 K :

$$\text{FeCO}_3 \quad K_s = 10^{-10,7}$$

constantes d'acidité à 298 K :

$$\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^- \quad K_{a1} = 10^{-6,4}$$

$$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-10,3}$$

masse volumique de l'eau liquide à la température de 185 °C et à la pression de 100 bar :

$$\rho = 0,90 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

Tables de nombres d'onde de vibrations d'élongation de la liaison C=O dans différentes fonctions :

fonction	amide	acide carboxylique	aldéhyde et cétone	ester	chlorure d'acyle	anhydre d'acide
nombre d'onde (cm^{-1})	1650-1700	1700-1725	1700-1740	1735-1750	1790-1815	2 bandes 1800-1850 1740-1790

FIN DU SUJET