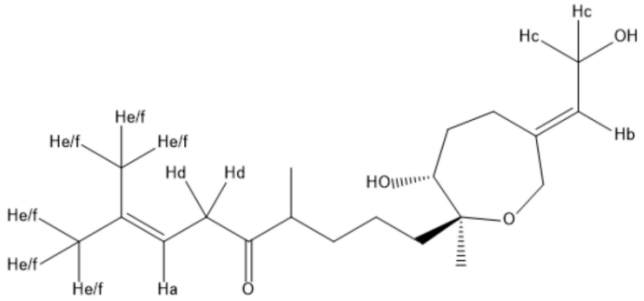
Partie I : Le zoapatanol Mines-Ponts PC 2021

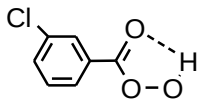
1. **$C_{2'}$** est de configuration **(S) ; $C_{3'}$** est de configuration **(R)**

Il est <u>impératif de faire l'arbre de classement CIP</u>

2.

delta (ppm)	I	multiplicité	attribution	justification
5,3	1	T 2Hd voisins	Ha	H allylique
5,47 (plus déblindé que Ha)	1	T 2Hc voisins	Hb	H allylique
4,20	2	D 1Hb voisin	Hc	H en alpha de OH
3,16	2	D 1 Ha voisin	Hd	H en alpha de C=O
1,73	3	S 0 voisin	He	H en alpha C=C
1,63	3	S 0 voisin	Hf	H en alpha C=C





MCPBA

Choix du solvant : $CDCl_3$ **solvant polaire aprotique** pour solubiliser cette grosse molécule avec une longue chaine carbonée **hydrophobe**. Il faut un **solvant sans H** (car le signal RMN de ce H en très grande quantité (solvant) écraserait tous les signaux de la molécule à analyser), d'où le choix du solvant deutéré.

3. Réaction d'oxydation d'un alcène : on propose un acide peroxycarboxylique tel que le **mCPBA** : l'acide métachloroperbenzoïque (cf. ci-dessus). L'oxydation a lieu sur **l'alcène non conjugué, le plus nucléophile car le plus substitué**.

Pour prouver la réaction redox, 2 solutions :

- calculer les no des C et montrer que le no(C) augmente

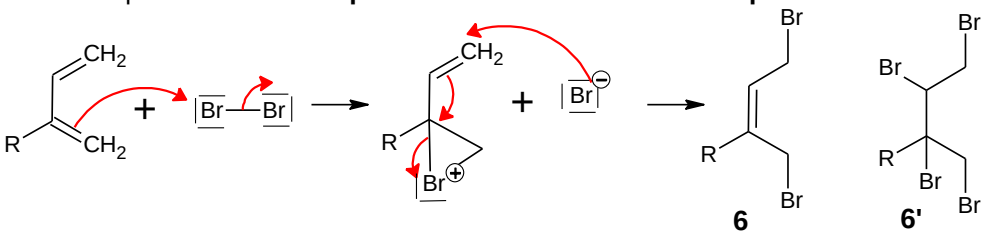
Alcène ⇔ $H_2C{=}CH_2$: no(C)= -II
Epoxyde ⇔ H_2COCH_2 : no(C) = -I
} Δno(C) = +I ⇒ **oxydation**

- Ecrire la demi-équation :

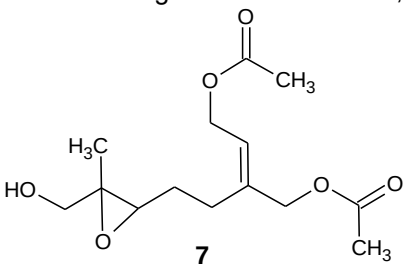
$3 + H_2O \rightarrow 5 + 2H^+ + 2\,e^-$ ⇒ **oxydation**

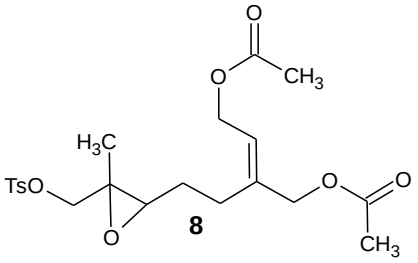
4.

Un seul équivalent est utilisé **pour éviter la formation du composé tétrabromé 6'.**

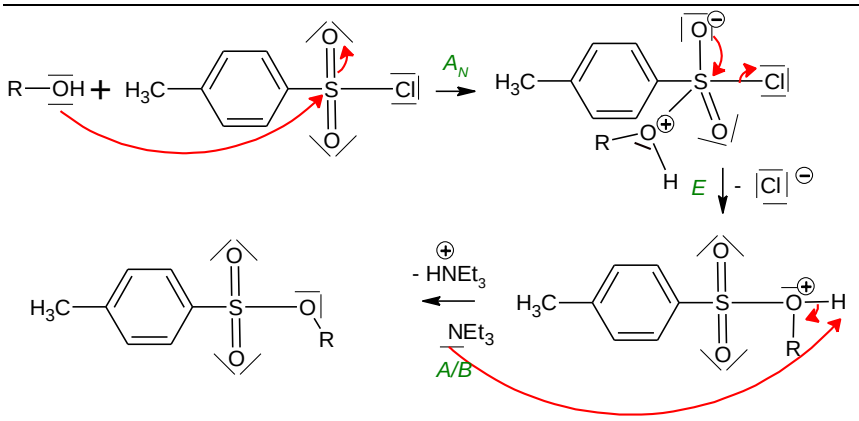


5. Il s'agit d'une double S_N2, avec $CH_3\text{-}COO^-$ comme nucléophile

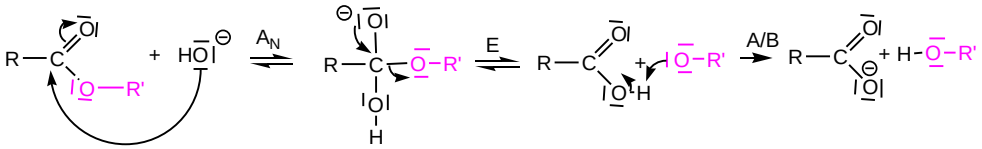




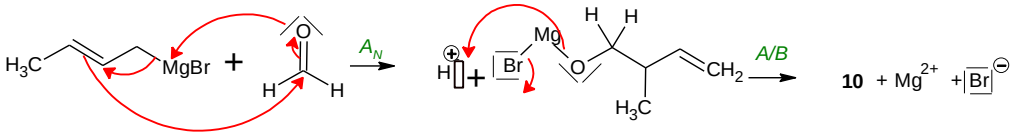
6. Cette étape permet **l'activation électrophile** de l'alcool, le groupe TsO^- étant un bon nucléofuge.



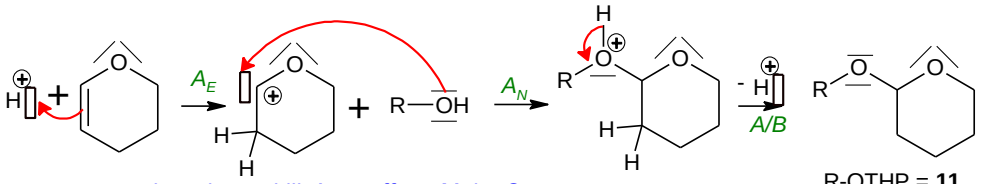
7. **8 → 1** : hydrolyse basique d'un ester (car CO_3^{2-} est basique) : soit saponification



8.



9.



carbocation stabilisé par effet + M de -O

R-OTHP = **11**

La régiosélectivité est imposée par le passage par le **C+ le plus stable**.
La fonction générée est la **fonction acétale**.

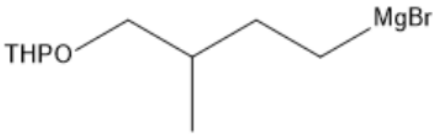
10. La formation d'un alcool à partir d'un alcène en régiosélectivité anti-Markovnikov, impose la réaction d'hydroboration oxydative.

Réactif 12 : BH_3
Réactif 13 : H_2O_2, HO^-

11. **Réactif 15 : TsCl puis NaBr ou PBr_3.**

💣💣💣 : impossible d'utiliser HBr car on risque de déprotéger l'alcool en faisant la rétro-acétalisation associée.

12. Le composé **16** est obtenu par synthèse magnésienne.

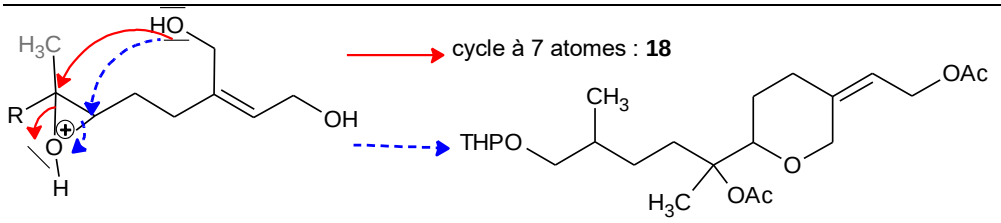


Précautions :

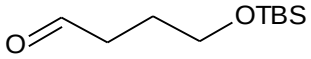
- éviter l'emballement : bain d'eau à proximité (exothermicité)
- éviter la destruction par réaction A/B : solvant anhydre et aprotique, garde à $CaCl_2$, verrerie sèche
- éviter la duplication de Wurtz introduction goutte à goutte du RX et Mg en excès.

13. Le composé **16** est utilisé en excès car l'organomagnésien mixte va réagir avec les 2 fonctions alcool **par réaction A/B**. Une alternative possible est la **protection des alcools**.

14. CF_3COOH permet de protoner l'époxyde pour activer l'électrophilie du carbone de l'époxyde**.** **CF_3COO^- est plus stable que CH_3COO^- par effet –I des F**. Or plus la base est stable plus l'acide est fort. CF_3COOH est donc plus acide que CH_3COOH et son pK_A est plus faible (cf. données $pK_A(CF_3COOH) = -0.8 < pK_A(CH_3COOH) = 4.8$).
15. On peut séparer 18 et 19 par distillation fractionnée ou par chromatographie sur colonne.



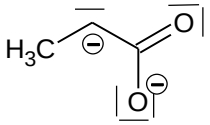
16. Pour former **21** il faut déprotéger la fonction alcool par hydrolyse acide (H_2O, H_2SO_4) puis l'oxyder en AC : le réactif **20** est donc un **oxydant puissant** ($Cr_2O_7^{2-}$ ou CrO_3, H_2SO_4).
17. **Le 1ier équivalent d'organolithien effectue la déprotonation de l'acide carboxylique par réaction A/B**. Un deuxième équivalent permet l'addition nucléophile sur le carbone électrophile, suivie d'une hydrolyse en hydrate puis en cétone.
18. **24** est l'aldéhyde correspondant à **22**. En effet le spectre IR comme le spectre RMN montre la présence d'une fonction aldéhyde dont le H est lié à un C portant 2 H (triplet de RMN)



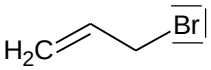
24

alcool Primaire → aldéhyde : oxydation ménagée : le **réactif 23** est **un oxydant doux** (réactif de Sarett :CrO_3, pyridine).

19. LDA est une base forte qui va réagir en 1ier avec le H de l'acide carboxylique puis le H en alpha de l'acide.

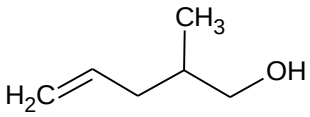


28

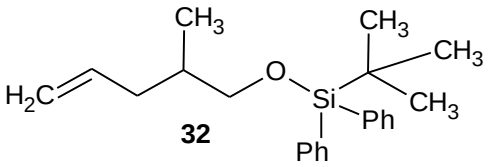


29

20. **28** joue le rôle de nucléophile, il faut donc que **29** ait un C électrophile : un halogénoalcane : réaction équivalente à la C-alkylation des cétones.
21. Réduction totale de l'AC en alcool primaire : structure de **31** ci-avant.
22.

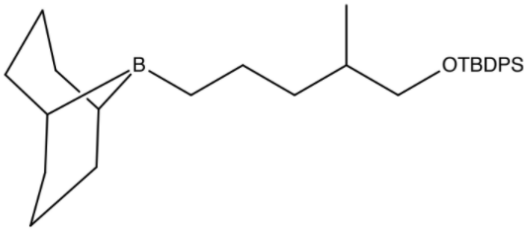


31

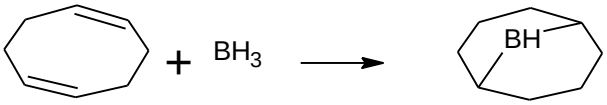


32

23. Composé **33** issu d'une **hydroboration sans oxydation** :



La synthèse du 9-BBN est dans le TD O-3 !!!



9-BBN

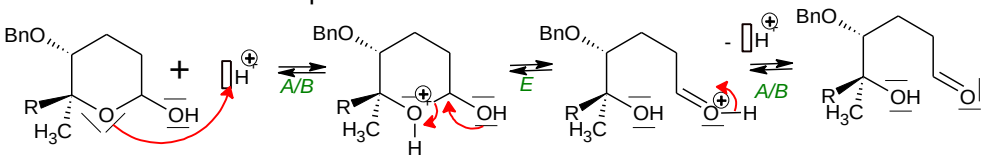
24. **A : Pd^0** car le ligand PPh_3 est neutre

B : Pd^{II} car il y a 2 ligands anioniques : I^- et R^-
C : Pd^{II} car il y a 2 ligands anioniques : R^- et R'^-

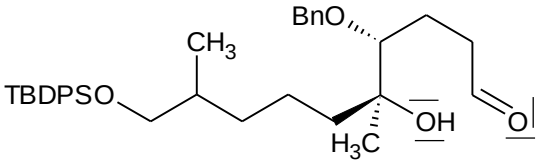
25. **étape 1 : addition oxydante étape 3 : élimination réductrice.**
26. **Réactif 35 : 1) mCPBA, CH_2Cl_2, 2) HO^-,H_2O**

Cette dihydroxylation est de **diastéréospecificité ANTI**, or ici les 2 OH sont additionnés en position SYN, la diastéréospecificté **ne correspond donc pas** au passage de **34** à **36**.
Rmq : il existe des réactifs permettant de faire la SYN-dihydroxylation tel que OsO_4, H_2O_2

27. L'alcool **le moins encombré** réagit prioritairement. Il est également légèrement **plus acide** d'après les données et forme un alcoolate moins encombré donc **meilleur nucléophile** lors de la synthèse de Williamson.
28. La fonction chimique est une fonction hémiacétal. On a alors une rétro-hémiacétalisation :



Produit :



PARTIE II :

A. MP 2023

29. V : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3 \Rightarrow$ 5 e- de valence
    V^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^3 \Rightarrow$ 3 e- de valence (on enlève en priorité les e- de n le plus grand donc les 4s)

30.

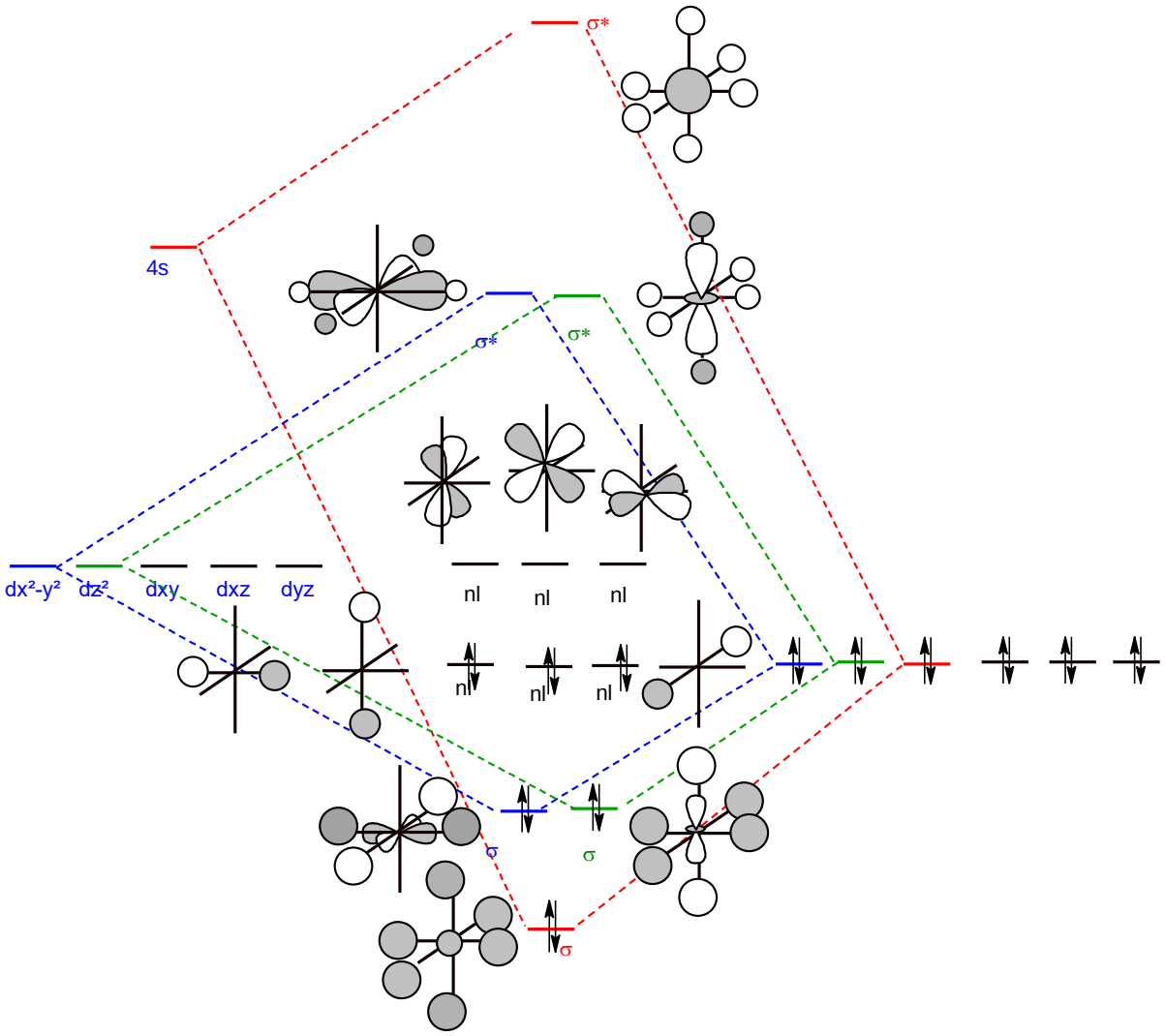
	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	d_{x2-y2}	d_{z2}	s
Φ_1						oui
Φ_2					oui	
Φ_3				oui		
Φ_4						
Φ_5						
Φ_6						

On a donc 3 interactions à 2 orbitales :

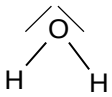
- $d_{x^2-y^2}$ avec Φ_3
- d_{z^2} avec Φ_2
- 4s avec Φ_1

Il restera alors 6 OM non-liantes puisque sans interaction : Φ_4, Φ_5, Φ_6, d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}

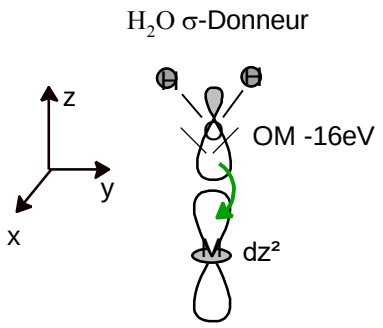
31. Les interactions entre les OA $\mathbf{\Phi_{1,2,3}}$ et les OA s, d_{x2-y2} et d_{z2} **sont de type σ car le recouvrement est axial** et les électrons des ligands se retrouvent partagés entre le métal et les ligands. Les ligands sont donc **σ-donneurs**.
    On vérifie qu'on obtient bien 12 OM à partir des 12 orbitales de départ.
    Pour le schéma des OM, il faut bien tenir compte des contributions différentes des OA en fonction de leur positionnement énergétique.

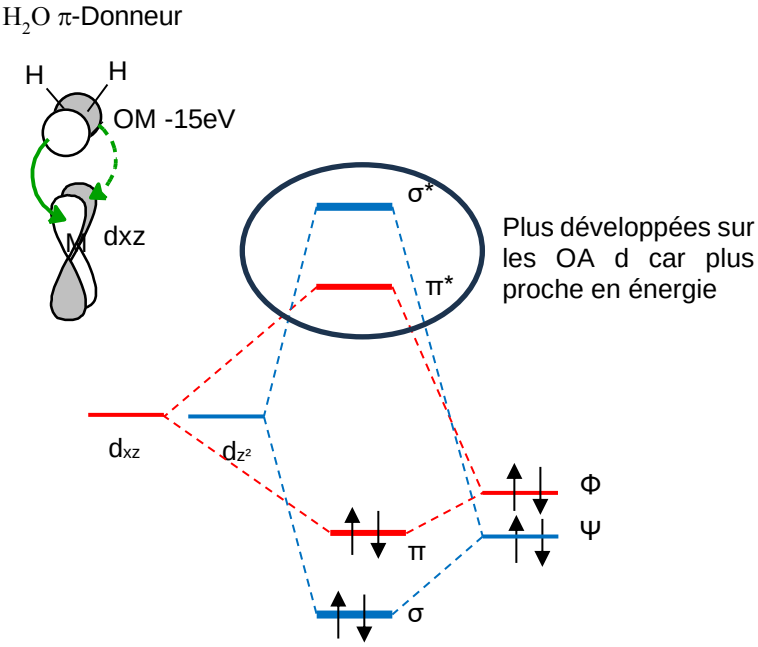


32. La structure de Lewis semble indiquer que les 2 dnl de H_2O sont équivalents or ce n'est pas le cas car ils n'ont pas la même énergie, ni la même directionnalité : le dnl à -16 eV est situé dans le plan de la molécule alors que celui à -15eV est perpendiculaire.



33.



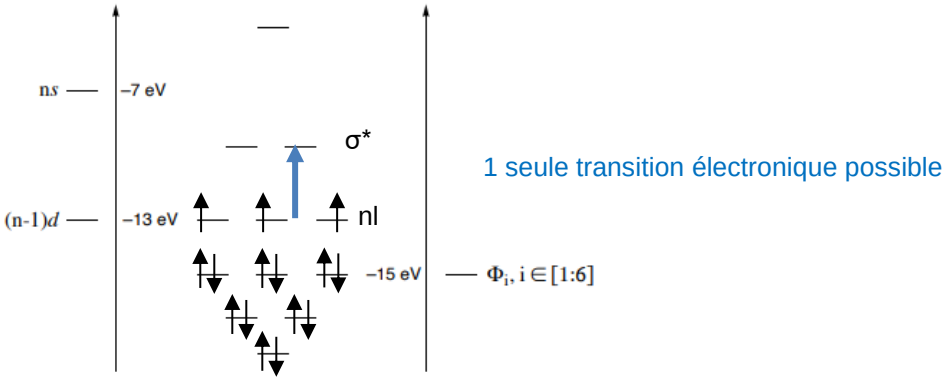


34.

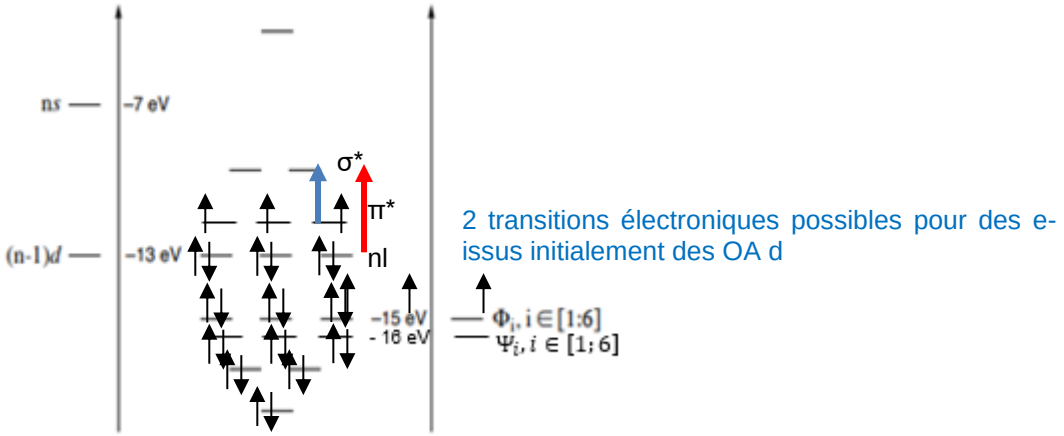
On superpose les 2 interactions σ et π

35. Plaçons les 3 e- de valence de V^{2+} et les 12 e- des 2 dnl de chaque H_2O dans le digramme des OM de la question 3, soit 15 e-. Le diagramme figure 2 ne prévoit qu'une seule transition, celle entre les OA *d* non liantes et les OM anti-liantes σ* situées juste au-dessus. Il ne permet pas d'expliquer le spectre.

L'ion V^{2+} possède le même type de diagramme avec un électron en moins, les transitions énergétiques restent les mêmes et ne permettent donc pas d'interpréter le changement de longueur d'onde.



36. On doit placer maintenant les 3 e- de valence de V^{2+} et les 24 e- correspondants aux 2 dnl pour chacun des 6 ligands H_2O, soit 27 e- à placer

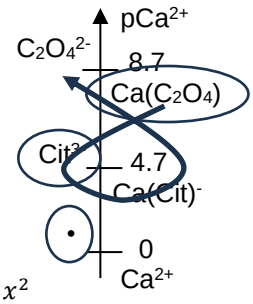


On peut envisager 2 transitions **correspondant à des transitions entre les OM du complexe issues des OA *d* du métal** qui correspondraient aux transitions nl → σ* vers 550nm et nl → π* vers 850 nm.
Cela semble donc cohérent avec le spectre.
Mais on ne peut toujours pas expliquer la différence de longueurs d'onde entre les deux ions.

B. Agro-Véto 2023

37. <u>Le citron vert. Citrate et traitement des calculs rénaux</u>

- A **pH = 7,4 ≥ pka$_i$ +1** $\forall i$, les formes prédominantes sont les ions citrate et oxalate : **$C_2O_4^{2-}$ et Cit^{3-}**.
- EI : $Ca(C_2O_4)(s) + Cit^{3-} \Rightarrow$ But : on cherche : $[Cit^{3-}]_0$ tel que $[C_2O_4^{2-}]_{eq} = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}
- Une représentation graphique permet de débroussailler le problème :



On en déduit la RPE :

RPE :	$CaC_2O_4(s)$	+	$Cit^{3-}(aq)$	=	$[CaCit]^-$	+	$C_2O_4^{2-}(aq)$	$K = K_S.\ \beta = 10^{-4}$
EI	excès		C_0		0		0	
EF	excès		$C_0 - x$		x		x	

A l'équilibre $K = \frac{x^2}{C_0 - x}$ avec x = $[C_2O_4^{2-}(aq)] = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} d'où $KC_0 - Kx = x^2$

$$soit\ C_0 = \frac{x^2}{K} + x = \frac{(10^{-3})^2}{10^{-4}} + 10^{-3} = 0{,}011\ mol.L^{-1}$$

Il faut donc administrer une concentration en citrate de sodium = 0.011 mol/L.
(Rmq : A l'équilibre, $[Cit^{3-}] = C - x = 0{,}010\ mol.L^{-1}$)

Il faut vérifier que la réaction secondaire (RS) : $CaC_2O_4(s)$ +• = $Ca^{2+}(aq)$ + $C_2O_4^{2-}(aq)$ est négligeable devant la RPE cad que $[C_2O_4^{2-}]_{RS} = [Ca^{2+}]_{eq} << [C_2O_4^{2-}]_{RPE} = x = 1{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1}

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_S}{[C_2O_4{}^{2-}]} = \frac{2{,}0.10^{-9}}{10^{-3}} = 2{,}0.10^{-6} mol.L^{-1} \ll x$$

l'hypothèse initiale est bien validée.

C. Centrale 2024

38. **La <u>solubilité de l'ibuprofène est plus importante en milieu basique qu'en milieu acide</u>.** En effet en milieu basique les ions hydroxydes peuvent réagir avec l'ibuprofène qui est un acide faible, déplaçant ainsi l'équilibre de dissolution de l'ibuprofène.

Au cours de la solubilisation, les équilibres suivants sont établis (HIb représente l'ibuprofène)

(1') $\mathrm{HIb(s)} = \mathrm{HIb(aq)}$

(2') $\mathrm{HIb(aq)} + \mathrm{HO^-} = \mathrm{Ib^-} + \mathrm{H_2O}$ $\qquad K_2 = \frac{K_a}{Ke} = \frac{[\mathrm{Ib^-}]\cdot c^\circ}{[\mathrm{HIb(aq)}]\cdot[\mathrm{HO^-}]}$

L'équilibre (2') va consommer HIb(aq) ⇒ Q_1 ⇘ ⇒ Q_1 < Ks, ce qui va déplacer l'équilibre (1') dans le sens direct : la solubilité de HIb augmente en milieu basique.

39. Regardons les équilibres de dissolutions possibles :
    (1) HIb(s) ⇆ HIb(aq) $\qquad K_1 = K_s = \frac{[\mathrm{HIb(aq)}]}{c^\circ}$
    (2) HIb(s) + H_2O ⇆ Ib^- + H_3O^+ $\quad K_2 = K_sK_a = \frac{[\mathrm{Ib^-}]\cdot h}{C^{\circ 2}}$ avec h=$[\mathrm{H_3O^+}]$

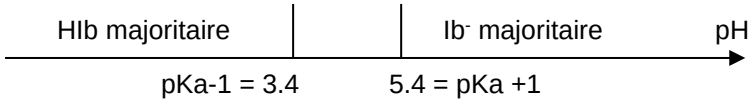
Rmq : on peut prendre l'eq (2') si on veut à la place de (2), cela mène au même résultat.
La solubilité molaire s_M est égale à la quantité totale d'ibuprofène qui se dissout par unité de volume :
$s_M = \frac{\xi_1+\xi_2}{V} = [\mathrm{HIb(aq)}] + [\mathrm{Ib^-}] = K_s \cdot c^\circ + \frac{K_sK_a}{h} c^{\circ 2}$ donc :

$s_M = K_s \cdot c^\circ \cdot \left(1 + \frac{K_a \cdot c^\circ}{h}\right)$ c'est-à-dire : $s_M = K_s \cdot c^\circ \cdot (1 + 10^{\mathrm{p}H - \mathrm{p}K_a})$

d'où : $\boldsymbol{s = K_s \cdot c^\circ \cdot (1 + 10^{\mathrm{p}H - \mathrm{p}K_a})}$ soit encore : $\boldsymbol{s = 10^{-3.8} \times \left(1 + 10^{\mathrm{p}H - 4{,}4}\right)}$ **en mol · L^{-1}**

Rmq : Dans le sujet, la courbe donne la solubilité massique : $s = M \cdot s_M$

40. On examine les comportements asymptotiques :

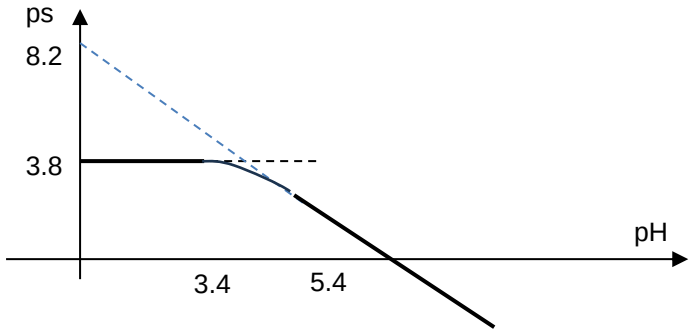


- <u>Donc pour pH ≤ 3.4,</u> la réaction (1) prédomine : $s_M = \frac{\xi_1}{V} = [\mathrm{HIb(aq)}] = K_s \cdot c^\circ$
  ⇒ **ps= -log(s) = pKs = 3.8**

Rmq : La courbe montre bien une valeur à peu près constante dans ce domaine de $\mathrm{p}H$.

- <u>Donc pour pH ≥ 5.4,</u> la réaction (2) prédomine : $s_M = \frac{\xi_2}{V} = \frac{K_sK_a}{h} c^{\circ 2}$
  ⇒ **ps = pKs + pKa – pH = 8.2 - pH**

Rmq : s augmente exponentiellement avec le p*H*, ce qui semble bien être le cas de la courbe



PARTIE III : OPTIMISATION INDUSTRIELLE AUTOUR DE L'UREE

41. Réaction de formation de l'urée : $2\,NH_3(g) + CO_2(g) = OC(NH_2)_2(s) + H_2O(l)$

Donc $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{urée(s)}) + \Delta_f H^\circ(H_2O(l)) - \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) - 2\,\Delta_f H^\circ(NH_3(g))$ d'après la loi de Hess.

AN : **ΔrH° =** -333 – 300 - 2×-50 - -400 = -633 + 500 **= - 133 kJ.mol^{-1} < 0 : la réaction est exothermique**.

42. Par définition de l'entropie standard de réaction : $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$

Donc : $\Delta_r S^\circ = S^\circ_{H_2O(l)} + S^\circ_{\text{urée(s)}} - S^\circ_{CO_2(g)} - 2\ S^\circ_{NH_3(g)}$

AN : ΔrS° = 70 +100 – 200 – 2×200 = 170 – 600 **= - 430 J.mol^{-1}.K^{-1} < 0**.

La réaction détruit des espèces gazeuses pour obtenir des produits en phase condensée. Le **désordre diminue** donc au cours de la réaction. Or l'entropie est lié au désordre moléculaire ⇒ ΔrS° <0.

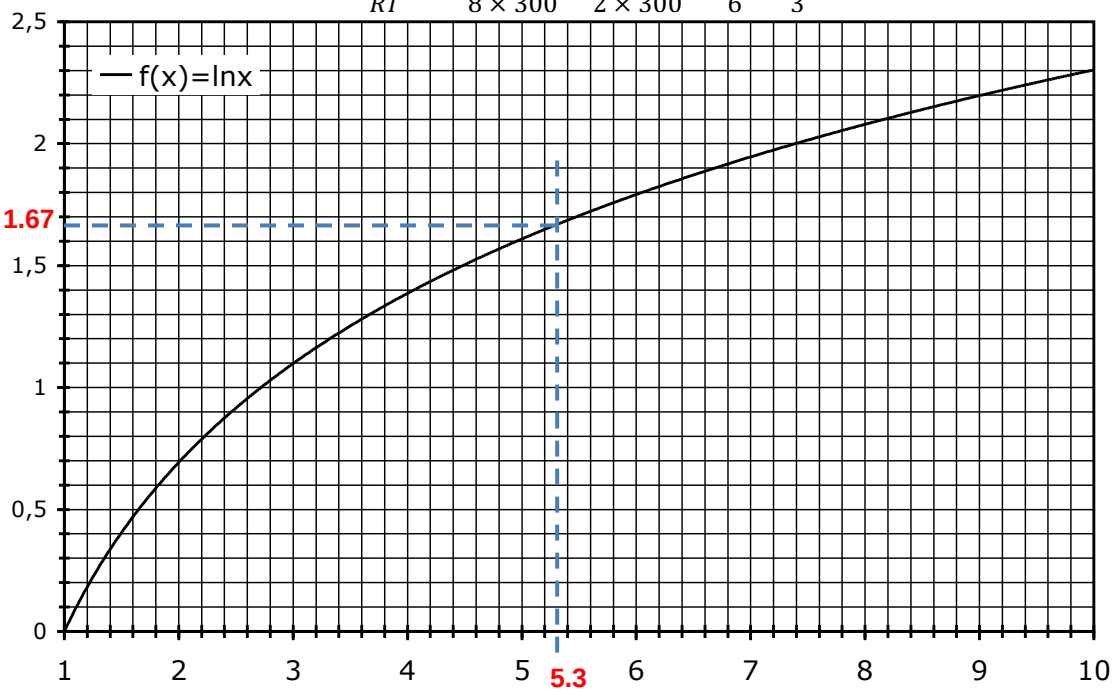
43. Par définition de $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

* AN : ΔrG° = - 133 10^3 – 300×(-430) = -133 10^3 + 129 10^3= - 4 kJ.mol^{-1} < 0.

ΔrG° ≈ 0 ⇒ réaction équilibrée (ΔrG° étant légèrement négatif, la réaction est légèrement favorisée thermodynamiquement).

Or la constante d'équilibre est définie par $K°(T) = exp\left(-\frac{\Delta_r G°(T)}{RT}\right)$

$$-\frac{\Delta_r G°(T)}{RT} = \frac{4\ 10^3}{8 \times 300} = \frac{10^3}{2 \times 300} = \frac{10}{6} = \frac{5}{3} = 1.67$$



AN : **K°(300) = 5.3**.

44. Par définition ΔrG°(T$_i$) = 0 = ΔrH° - T$_i$ΔrS°

dans l'approximation d'Ellingham, on trouve $T_i = \frac{\Delta rH°}{\Delta rS°} = \frac{133\ 10^3}{430} = \mathbf{309\ K = T_i}$.

45. La loi de VAN'T HOFF donne la variation de K° avec T : $\frac{dlnK}{dT} = \frac{\Delta rH°}{RT^2} < 0$. Donc K°(T) est une fonction décroissante de la température. Augmenter T diminue la constante d'équilibre : $K_F < K_I = Q_I = Q_F$ alors $\Delta rG_F = RT\ln(Q_F/K_F) > 0$ et la condition d'évolution ΔrGdξ < 0 entraîne une **évolution du système dans le sens indirect (sens endothermique : loi de Van't Hoff).**

46. Le quotient de cette réaction $Q = \frac{P°^3}{P(CO_2)P(NH_3)^2} = \frac{P°^3 n_{tot}^{gaz^3}}{n(CO_2)n(NH_3)^2 P^3}$. Donc Q diminue quand P augmente. Si P augmente $Q_F < Q_I = K_I = K_F$ alors ΔrG <0, donc dξ >0. Ainsi, augmenter la pression à partir d'un état d'équilibre déplace l'équilibre **dans le sens direct**. Augmenter la pression favorise donc la synthèse de l'urée (évolution dans le sens d'une diminution de la quantité de matière de gaz : loi de Le Chatelier).

47. Établissons un tableau d'avancement en mol, avec ξ x_e l'avancement à l'équilibre :

	$2\ NH_3(g)$	+	$CO_2(g)$	=	$OC(NH_2)_2(s)$	+	$H_2O(l)$	$n_{tot\ gaz}$
Etat Initial	5		2		0		0	7
Equilibre	5-2ξ		2-ξ		ξ		ξ	7-3ξ
Equilibre	5 - 4ρ		2 - 2ρ		2ρ		2ρ	7 - 6ρ

$$\rho = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\xi}{2} \implies \xi = 2 \times \rho$$

Calcul de v' :

Variables intensives	6 : T, P, $P(NH_3)$, $P(CO_2)$, $x(OC(NH_2)_2)$, et $x(H_2O)$
Contraintes physiques	3 : $P = P(NH_3) + P(CO_2)$ $x(OC(NH_2)_2) = 1$ $x(H_2O) = 1$
Equilibres et contraintes chimiques	1 : $K(T)= \frac{P^{o3}}{P(CO_2)P(NH_3)^2}$
Contraintes supplémentaires	T= 323 K $2n(NH_3)=10 - 4\xi =5\times(2 - \xi) + \xi = 5 \times n(CO_2) + (7-n_{tot\ gaz})/3$ Soit $2n(NH_3)= 5 \times n(CO_2) + (n_{tot\ gaz,0} - n_{tot\ gaz})/3$ Soit $\mathbf{2P(NH_3)= 5 \times P(CO_2) + (P_0-P)/3}$ Soient 2 contraintes supplémentaires
Nbre de degrés de liberté	6 – 3 – 1 – 2 = 0 Si vous arrivez à trouver la solution d'un exercice c'est que nécessairement l'expérimentateur avait fixé le maximum de degré de liberté et donc que vous n'en avez plus… Vous devez donc trouver v'=0

48. A l'équilibre : $K = \frac{P^{o3} n_{tot}^{gaz3}}{n(CO_2)n(NH_3)^2 P^3} = \frac{P^{o3}(7-6\rho)^3}{(5-4\rho)(2-2\rho)^2 P^3} = \frac{P^{o3}(7-6\rho)^3}{(5-4\rho)(2-2\rho)^2\left(\frac{7-6\rho}{7}P_0\right)^3} = \frac{P^{o3}}{(5-4\rho)(2-2\rho)^2(P_0)^3}$

En effet on travaille à T et V constant : $P = (7-6\rho)\frac{RT}{V}$ et $P_0 = (7)\frac{RT}{V}$, donc $P = \frac{7-6\rho}{7}P_0$

On cherche donc ρ solution de $K(5-4\rho)(2-2\rho)^2(P_0)^3 - P^{o3} = 0$

On trouve : `rho,eq = 8.80e-01` , donc un rendement de 88%

```
#3- def des fonctions
def dichotomie(f,a,b,eps):
    while b-a > eps :
        m=(a+b)/2
        if f(a)*f(m) < 0:
            b=m
        else:
            a=m
    return m

def f(x):
    return K*(5-4*x)*(2-2*x)**2*Pini**3-P0**3


rhoeq = dichotomie(f,0,1,0.0001)
```

<u>Production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur</u>

49. La réaction globale souhaitée est $R_1 + R_3 = R_{globale}$ (d'après l'énoncé, mise en présence d'urée et d'eau) :

$$\boxed{OC(NH_2)_2(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + 3\,H_2(g) + N_2(g)}$$

50. On veut éviter les réactions qui consomment H_2 ou de l'urée : R_2, R_4, R_7, R_3 dans le sens inverse (car elle consomme H_2) et enfin R_5 qui consomme l'urée.

NB : On peut ajouter R_6 qui produit du carbone solide qui peut inhiber le catalyseur.

51. **<u>Analyse de la figure 2</u>**, à une température fixée, <u>le rendement en H_2 augmente pour un rapport S : C qui augmente</u> (davantage d'eau que d'urée). Par contre, le <u>ΔH ratio augmente et est donc d'autant moins favorable que le rapport S : C augmente.</u>

Le rendement maximum est obtenu à des températures voisines de 850 K ; température à laquelle le ΔH ratio est le plus favorable.

Justification

On voit donc que l'addition du réactif H_2O en excès dans le réacteur déplace l'équilibre souhaité vers la droite, d'où l'augmentation du rendement en H_2. En revanche, ajouter en grande quantité de la vapeur d'eau, non réactive, qu'il faut chauffer à la température du réacteur, représente une perte d'énergie et augmente le *ratio* enthalpique.

NB : De même, un excès de H_2O déplace les équilibres R_2 et R_7 vers la gauche, ce qui est également favorable pour le rendement en H_2.

52. **Analyse de la figure 6(a)**

- A température fixée, une augmentation de pression diminue nettement le rendement en H_2 (1).
- A pression fixée, le rendement en H_2 augmente avec la température (2).

Justifications

- Pour la réaction de production de H_2, $\sum_i \nu_{i,gaz} = 5 - 2 = +3 > 0$; D'après la loi de Le Chatelier une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens indirect : dans le sens de diminution du nombre de mol gazeuse et est donc défavorable à la production de H_2 ce qui est cohérent avec l'observation (1).
- La réaction de production de H_2 présente une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ qui vaut : $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_3^\circ \approx +80 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$. La réaction est donc endothermique. Grâce à la relation de VAN'T HOFF, on en déduit qu'une augmentation de température augmente K° et donc le rendement à l'équilibre, ce qui justifie l'observation (2).

53. Analyse de la figure 6(b)

On étudie ici le rendement en les trois espèces CH_4 et CO (non souhaitées) et CO_2 (souhaitée) en fonction de la température et de la pression.

- Le rendement en CH_4 diminue d'une part à température élevée si la pression est fixée, d'autre part aux basses pressions si la température est fixée (1).
- Le rendement en CO diminue à température faible si la pression est fixée, et aux hautes pressions si la température est fixée (2).
- CO_2 quant à lui n'est produit avec un bon rendement que dans un domaine de températures intermédiaires, quelle que soit la valeur de la pression. Mais à température donnée favorable à sa production, une augmentation de pression est défavorable. A température très élevée, la pression n'a plus d'influence (3).

Justifications :

- CH_4 est produit par deux réactions, R_2 et R_7. Pour ces deux réactions, $\sum_i \nu_{i,gaz} = -2 < 0$: elles consomment du gaz, et sont donc défavorisées à basse pression (ce qui correspond à l'observation (1)). D'autre part, le tableau 1 donne des enthalpies standard de réaction négatives pour ces deux réactions, qui sont donc exothermiques ; elles sont donc défavorisées à température élevée, ce qui est également cohérent avec l'observation (1).
- CO est quant à lui produit par 3 réactions : R_1 , R_{-2} et R_{-3}. Le tableau 1 nous apprend qu'elles sont toutes les trois endothermiques ($\Delta_r H° > 0$) et donc une augmentation de température favorise la production de CO, conforme aux observations.
  Pour R_1 et R_{-2} , $\sum_i \nu_{i,gaz} = +3$ et +2 respectivement. Elles créent du gaz et sont donc favorisées à basse pression. Quant à R_{-3}, pour laquelle $\sum_i \nu_{i,gaz} = 0$, cette réaction n'est pas affectée par une modification de pression. Donc à température donnée, deux réactions sur trois défavorisent la production de CO lorsque l'on augmente la pression, ce qui est encore conforme aux observations.
- CO_2 est produit par les deux réactions, R_3 et R_{-7}. La pression n'est pas un facteur d'équilibre pour R_3 alors que R_{-7} est favorisée à basse pression. Le tableau 1 nous apprend que $\Delta_r H_3^\circ < 0$ (R_3 est exothermique) alors que $\Delta_r H_{-7}^\circ > 0$ (R_{-7} est endothermique), ce qui met ces deux réactions en compétition. R_3 est favorisée à basse température, MAIS son réactif CO est absent du milieu. R_{-7} est favorisée à température élevée, MAIS son réactif CH_4 n'est plus présent à température élevée, ce qui justifie la forme en cloche de la courbe de production de CO_2, obtenu avec le meilleur rendement à température moyenne, simultanément par R_3 et R_{-7}.

54. D'après le **tableau 1**, $CaO_{(s)}$ peut se carbonater via la réaction R_8 qui consomme du dioxyde de carbone. Cette consommation de CO_2 favorise alors R_3 en sens direct ce qui est favorable à l'augmentation du rendement en H_2.

D'après le **tableau 2**, le ΔH ratio diminue en présence de CaO à température fixée : on passe de 0,60/0,80 à une valeur autour de 0,30/0,40 selon la température de travail et le rendement choisis favorisant le processus économiquement, tout en augmentant le rendement en dihydrogène.
Par contre, en intégrant la nécessaire calcination de $CaCO_3$, produit par consommation de CaO par CO_2(g), nécessaire à la régénération de la chaux, le *ratio* enthalpique revient à 0,6, identique que l'on soit en présence ou absence de CaO.
D'après le **tableau 2**, les bons rendements sont obtenus avec CaO et à des températures inférieures à celles utilisées sans CaO (rendement de 2,97 à 840 K contre 2,82 à 880 K sans ajout de CaO) : le fait de pouvoir travailler à plus basse température permet aussi des économies d'énergie.
Au bilan, CaO permet soit de diminuer drastiquement le coût des opérations à rendement équivalent, soit d'augmenter le rendement pour un coût énergétique légèrement moindre.

55. On cherche globalement à maximiser le rendement en H_2 tout en abaissant au maximum le *ratio* enthalpique (prise en compte du coût énergétique). La température et la pression doivent aussi être maintenues à des valeurs industrielles « raisonnables ». Les facteurs sur lesquels l'ingénieur a la main sont les suivants : température, pression totale, rapport S : C, présence ou non d'oxyde de calcium (calciné ou non) et de carbone.

- Critère prioritaire 1 : le choix du rapport S : C est un compromis entre rendement en H_2 et *ratio* enthalpique. On se dirigera vers un rapport S : C = 3 (un rapport de 1 diminuerait un peu le *ratio* enthalpique mais diminuerait drastiquement le rendement en H_2 ; un rapport de 6,92 augmenterait trop le *ratio* enthalpique en augmentant assez peu le rendement en H_2), et aurait aussi un inconvénient quant à la taille des installations industrielles.
- Critère prioritaire 2 : avec le choix précédent, on gagne à travailler à la pression de 1 atm (qui n'est de plus pas contraignante au niveau des installations industrielles), autant en terme de rendement en H_2 que de *ratio* enthalpique.
- Critère prioritaire 3 : la présence d'oxyde de calcium est nécessaire pour maximiser le rendement en H_2 ; cela aura un coût marginal. Ce coût n'est pas très élevé car la chaux vive CaO, issue de la calcination du carbonate de calcium $CaCO_3$ (roches calcaires), est accessible à bas prix.
- Critère prioritaire 4 : conditions de température. Avec les choix précédents, on doit faire un compromis entre minimisation du *ratio* enthalpique et maximisation du rendement en H_2. La température de 850 K semble un compromis acceptable.