

Reponse 1

La catalyse hétérogène présente les avantages habituels de toute catalyse (un nouveau chemin de réaction, la présence d'intermédiaires réactionnels de barrière d'activation moins grande que le processus non catalysé, ...). Dans le cas d'une loi de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood, on remarque que si :

$$\frac{\theta_A}{\theta_*} + \frac{\theta_B}{\theta_*} + \frac{\theta_{AB}}{\theta_*} \ll 1 \quad (1)$$

(c'est-à-dire que le catalyseur n'est pas saturé), la loi de vitesse peut s'écrire comme :

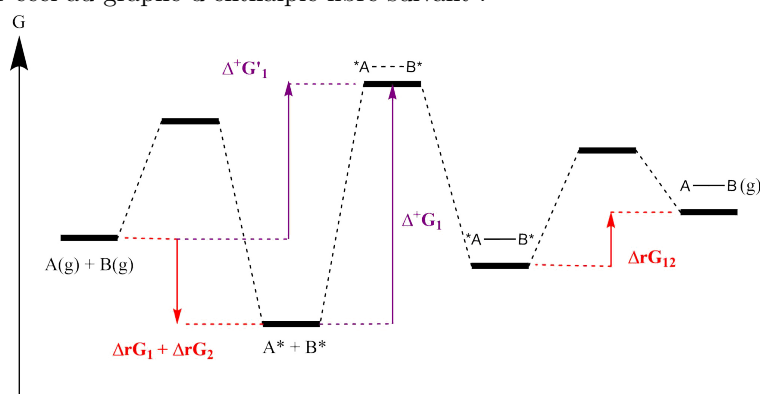
$$v \approx kK_1K_2P_AP_B \quad (2)$$

alors on peut écrire l'activation comme :

$$k^\pm \sim kK_1K_2 \quad (3)$$

$$\Delta^\pm G' \sim \Delta^\pm G + \Delta_r G_1 + \Delta_r G_2 \quad (4)$$

On peut relier ceci au graphe d'enthalpie libre suivant :



En particulier, cette relation simple nous montre que :

- les processus d'adsorption interviennent dans le processus catalytique en modifiant la valeur apparente de la constante de réaction,
- la catalyse hétérogène est d'autant plus efficace que l'adsorption sur la surface active est aisée.

Reponse 2

Dans le cadre de ces approximations, l'équation de Langmuir-Hinshelwood se réduit à

$$\frac{v_0(x)}{k} = \frac{x}{(x+1)^2} \quad (5)$$

On dérive l'équation 5 :

$$\frac{1}{k} \frac{dv_0}{dx}(x) = \frac{1}{(1+x)^2} - \frac{2x}{(1+x)^3} \quad (6)$$

On cherche un extremum à 6, ce qui implique :

$$\frac{dv_0}{dx}(x_e) = 0 \quad (7)$$

$$\implies x_e = 1 \quad (8)$$

$$\implies K_1 P_A = K_2 P_B \quad (9)$$

En réutilisation les relations d'équilibres :

$$\theta_A = K_1 P_A \theta_* \quad (10)$$

$$\theta_B = K_2 P_B \theta_* \quad (11)$$

, on trouve que :

$$\theta_A = \theta_B \quad (12)$$

Un catalyseur hétérogène fonctionne de manière optimale lorsqu'il est :

- saturé en espèce A et B,
- lorsque les espèces A et B sont en proportion équivalente à la surface du catalyseur.

Reponse 3

On redéveloppe comme dans le cadre de l'approximation de Lanham-Hinshelwood, l'équation d'Eley-Rideal :

Équilibres rapides :

$$K_1 \theta_* P_A = \theta_A \quad (13)$$

$$P_{AB} \theta_* = K_2 \theta_{AB} \quad (14)$$

Loi de vitesse de l'ECD :

$$v_{ECD} = k \theta_A P_B \quad (15)$$

Conservation de la matière :

$$\theta_* + \theta_A + \theta_B = 1 \quad (16)$$

On suppose que la vitesse de cinétique est approximativement celle de l'ECD :

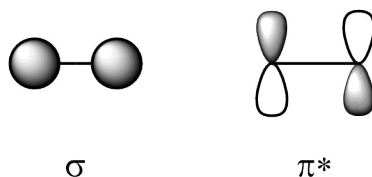
$$v \approx v_{ECD} \quad (17)$$

On trouve alors :

$$v = k K_1 \frac{P_A P_B}{A + K_1 P_A + \frac{P_{AB}}{K_2}} \quad (18)$$

Reponse 4

On se place dans le cadre de l'approximation de Fukui, et on représente l'orbitale σ de H_2 et l'orbitale π^* de l'éthylène.



Pour qu'une réaction soit faisable, il faut que les orbitales "réactives" soient de même symétrie, c.-à-d. que le recouvrement s :

$$s = \langle \sigma | \pi^* \rangle \quad (19)$$

soit non nul ! La présence du centre d'inversion sur π^* rend cette intégrale nulle, ce qui implique que la cinétique est empêchée par symétrie.

Reponse 5

Nous avons vu que nickel et le palladium ont une activité catalytique moins intéressante que le platine et le rhodium.

Ni	Rh	Pt	Pd
1	45	2500	7300

FIGURE 1 – Ordre de grandeur des coûts des différents métaux (normalisé par le prix du nickel). Malgré l'emploi de conditions de température et pression plus contraignante, le très faible coût du nickel justifie son emploi par les industriels.

Reponse 6

L'acétylène possède une triple liaison, sa HO est plus riche en électron.

Un métal de grand degré d'oxydation et/ou possédant une configuration électronique où le nombre d'électron n dans les orbitales d sera faible ($3d^n$) possédera plus d'affinité avec l'acétylène.

Reponse 7

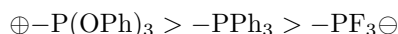
On commence par identifier l'étape cinétiquement déterminante comme étant l'insertion dans la double liaison.

Cette étape est d'autant plus rapide que les liaisons M-H est faible. On peut classer les halogènes par ordre décroissant d'électronégativité :



La donation σ de l'iodure est la meilleure. Cette forte donation contribue à affaiblir la liaison M-H et à favoriser la nucléophilie de l'hydrure.

On peut classer les phosphines par ordre décroissant de donation des substituants :

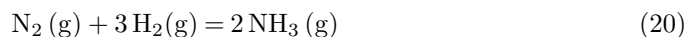


De nouveau, la donation de la phosphine possédant les hétéroxydes est la meilleure et contribue à l'affaiblissement de la liaison M-H.

On appelle cet effet *l'effet trans*.

Reponse 8

1. L'équation de réaction nous donne :



On applique la loi de Hess sur l'enthalpie et l'entropie à 298.15 K :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) \quad (21)$$

$$\Delta_r S^\circ = 2Sm^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - Sm^\circ(\text{N}_2, \text{g}) - 3Sm^\circ(\text{H}_2, \text{g}) \quad (22)$$

A.N. :

$$\Delta_r H^\circ = -91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = -0.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le signe de l'entropie est en accord avec la loi de modération.

2. On lit sur le document que :

$$\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{N}_2)} = 3$$

3. **Température** On cherche l'évolution de l'enthalpie libre en fonction de la température. Cela revient à regarder :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} = -S \quad (23)$$

On différencie en ∂_ξ . et on se place en condition standard (soit $P = P^\circ$). On a donc automatiquement :

$$\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ \quad (24)$$

Si on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham (entropie de réaction indépendante de T), on voit que l'enthalpie libre de réaction augmente lorsque la température augmente. Ceci est accord avec la loi de van't Hoff !

Pression Même chose, on cherche l'évolution en fonction de la pression maintenant. Si on écrit la constante de réaction dans le cas de GPs :

$$Q_r = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 x_{\text{N}_2}} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2 \quad (25)$$

En se rappelant que :

$$\Delta_r G(T, P, x_i) = RT \ln \left[\frac{Q_r(P, x_i)}{K_r^\circ(T)} \right] \quad (26)$$

, on a immédiatement après différentiation ∂_P :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_{x_i, T} = -2 \frac{RT}{P} \quad (27)$$

$$< 0 \quad (\text{car } P > 0) \quad (28)$$

Ceci est accord avec la loi de modération sur la pression !

Il vaut mieux travailler à faible température et haute pression

4. Industriellement, on travaille à haute pression et haute température. On trouve un taux de conversion de 40 % dans les conditions usuelles.

Ceci n'est pas un problème puisque l'on travaille en réacteur ouvert.

Reponse 9

On a la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression. On commence par convertir ça et regarder la "tête" de l'isotherme d'adsorption :

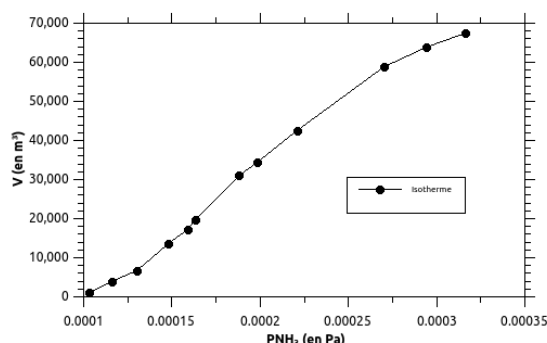
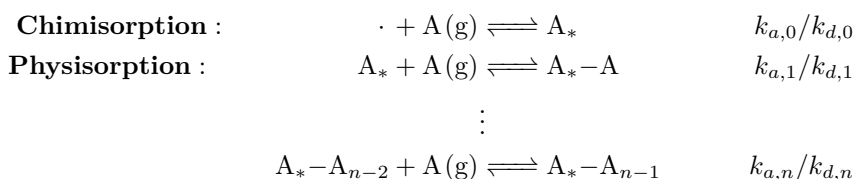


FIGURE 2 – Isotherme d'adsorption de NH_3 sur $Fe(s)/Al_2O_3(s)$ [Volume de gaz adsorbé en fonction de la pression de gaz à la surface de l'adsorbant].

On est clairement sur une isotherme différente de celle de Langmuir. On remarque qu'il n'y pas de saturation à la surface du catalyseur, ceci implique que le modèle monocouche de Langmuir est insuffisant.

Il faut appliquer un modèle plus complexe prenant en compte la présence de multiples couches d'adsorbant. Le modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller) basé sur les approximations suivantes :

- il y a de *multiples couches* d'adsorbant. La première est chimisorbée, les suivantes sont physisorbées. Ceci donne le mécanisme suivant :



- la chimisorption suit le *modèle de Langmuir*,
- les actes de physisorption sont *équivalents*, ce qui se traduit par :

$$\begin{cases} k_{a,1} = k_{a,2} = \dots = k_{a,n} \\ k_{d,1} = k_{d,2} = \dots = k_{d,n} \end{cases} \quad (29)$$

- les étapes d'adsorption sont *équilibrées*,

$$K = \frac{k_a P^\circ}{k_d} \quad K_0 = \frac{k_{a,0} P^\circ}{k_{d,0}} \quad [\emptyset] \quad (30)$$

- le nombre de couche de physisorption est grand ($n \rightarrow \infty$)

On montre les différentes étapes de la démonstration pour ceux que ça intéresse, on notera θ_i la fraction de chaîne molaire de taille i adsorbées par rapport au nombre de site d'adsorption

Rappels utile :

$$\sum_{i=0}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q} \quad \text{si } |q| < 1 \quad (31)$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} k q^k = \frac{q}{(1-q)^2} \quad \text{si } |q| < 1 \quad (32)$$

Conservation de la matière :

$$\underbrace{\theta_0}_{\text{sites libres}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{\infty} \theta_i}_{\text{sites adsorbés}} = 1 \quad (33)$$

Reponse 9 bis

Équilibres :

$$\text{Pour } n=0, \theta_1 = \frac{K_0 P_A}{P^\circ} \theta_0 \quad (34)$$

$$\forall n \geq 1, \theta_{n+1} = \frac{K P_A}{P^\circ} \theta_n \quad (35)$$

$$= \left(\frac{K P_A}{P^\circ} \right)^{n-1} \theta_1 \quad (36)$$

Au final, on a :

$$\forall n, \theta_n = \frac{K_0}{K} \left(\frac{K P_A}{P^\circ} \right)^n \theta_0 \quad (37)$$

On en tire immédiatement la fraction de site libre grâce à la conservation :

$$\theta_0 = \frac{1 - K P_A / P^\circ}{1 + \left(\frac{K_0}{K} - 1 \right) K \frac{P_A}{P^\circ}} \quad (38)$$

Isotherme : Une isotherme donne le lien entre la *nombre de particules adsorbées* et la *pression partielle* de la molécule à absorber. Si on note N_a le nombre de particule adsorbé, on a intuitivement :

$$N_a = \sum_{i=0}^{\infty} i \theta_i \quad (39)$$

Si on déroule le calcul :

$$N_a = \frac{K_0}{K} \theta_0 \sum_{i=0}^{\infty} i \left(K \frac{P_A}{P^\circ} \right)^i \quad (40)$$

$$= \frac{K_0}{K} \frac{K \frac{P_A}{P^\circ}}{\left(1 - K \frac{P_A}{P^\circ} \right) \left(1 + \left(\frac{K_0}{K} - 1 \right) K \frac{P_A}{P^\circ} \right)} \quad (41)$$

Le nombre de molécule adsorbé est égal au volume adsorbé sur le "volume" V_0 d'une particule adsorbée :

$$N_a = \frac{V}{V_0} \quad (42)$$

L'isotherme BET donnant le volume adsorbé V en fonction de la pression partielle en diazote P_A est de la forme :

$$V = V_0 \frac{K_0}{K} \frac{K \frac{P_A}{P^\circ}}{\left(1 - K \frac{P_A}{P^\circ} \right) \left(1 + \left(\frac{K_0}{K} - 1 \right) K \frac{P_A}{P^\circ} \right)} \quad (43)$$

On peut la linéariser et poser $\alpha = \frac{K_0}{K}$:

$$\underbrace{\frac{K P / P^\circ}{V(1 - K P_A / P^\circ)}}_Y = \frac{1}{V_0} \left[\frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha - 1}{\alpha} \underbrace{\left(\frac{K P_A}{P^\circ} \right)}_X \right] \quad (44)$$

Reponse 9 tris

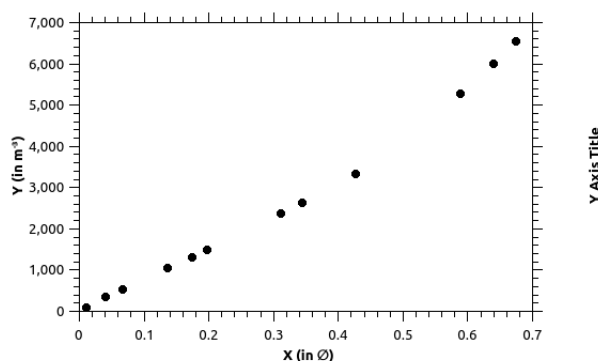


FIGURE 3 – Linéarisation de l'isotherme BET

Limites du modèle : On remarque immédiatement qu'à haute pression la relation n'est pas vérifiée. L'hypothèse d'équivalence des étapes d'adsorption n'a de sens que si la surface est peu recouverte et que les sites d'adsorption voisins ne se "voient" pas.

Détermination des paramètres :

- **Régression :** On fit la courbe sur le domaine de faible pression.

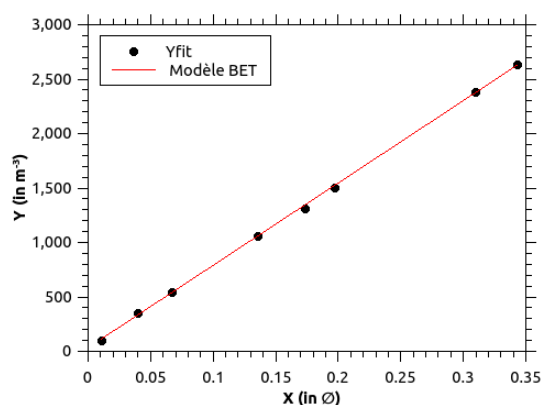


FIGURE 4 – Régression sur les faibles pressions de l'isotherme BET

À première vue, les résidus sont bien dispersés aléatoirement autour de la courbe de régression. De plus, les indicateurs statistiques indiquent un faible écart entre le modèle et les valeurs :

$$\chi^2 \approx 340$$

$$R^2 = 0.99965$$

On en conclut que le modèle de BET est valide sur cette plage de pression. On obtient pour équation :

$$Y = 7.56 \cdot 10^3 X + 33.7 \quad [\text{m}^{-3}] \quad (45)$$

Reponse 9 tetris XD

- **Paramètres :** On cherche à déterminer V_0 . On note a la pente et b l'ordonnée à l'origine. On a :

$$V_0 = \frac{1}{a + b} \quad (46)$$

(47)

A.N. :

$$V_0 = 131 \text{ cm}^3 \quad (48)$$

- **Surface spécifique :** La surface spécifique notée S peut s'exprimer en fonction du volume molaire de la solution et du volume molaire spécifique à la surface.

La "section" σ associée à une molécule est de l'ordre de :

$$\sigma \sim \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} \quad (49)$$

où N_A le nombre d'avogadro, ρ la masse volumique de N_2 et M la masse molaire du diazote.

On peut alors remonter à la surface spécifique comme :

$$S = \frac{V_0 \sigma}{m V_m} = \frac{V_0 \sigma M N_A}{m \rho} \quad (50)$$

où m la masse de catalyseur, V_m le volume par particule.

A.N. :

$$\sigma \approx 1.56 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \quad (51)$$

$$m \approx 13.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (52)$$

Reponse 10

1. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, et on a :

$$\Delta_r G(T) = -91.8 + 0.20T \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (53)$$

On se souvient que :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K_r^\circ(T) \quad (54)$$

A.N. :

$$\Delta_r G^\circ(T = 723 \text{ K}) = 52.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$K_r^\circ(T = 723 \text{ K}) = 1.53 \cdot 10^{-4} < 1$$

L'équilibre est thermodynamiquement défavorable. En pratique, on peut déplacer l'équilibre en retirant $\text{NH}_3(\text{g})$.

On note :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -905.6 - 180.8 \cdot 10^{-3}T \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -1266.4 - 131.0 \cdot 10^{-3}T \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

On cherche le domaine de température où la réaction 1 est thermodynamiquement favorisée par rapport à la réaction 2, c.-à-d. :

$$\Delta_r G_1^\circ < \Delta_r G_2^\circ \quad (55)$$

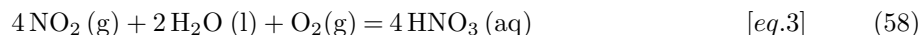
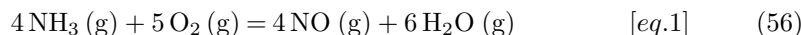
A.N. : On trouve que $T > 7244 \text{ K}$.

La thermodynamique nous offre une plage de température inaccessible pour favoriser la réaction désirée.

De ce fait, la cinétique est la seule pouvant nous la sélectivité désirée. Pour l'acquérir, on va employer un catalyseur spécifique à la réaction d'oxydation de l'ammoniac.

Reponse 11

1. On reprend les équilibres suivants et on en dérive les équations de Hess :



On en déduit pour les enthalpies :

$$\Delta_r H_1^\circ = 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) \quad (59)$$

$$\Delta_r H_2^\circ = 4\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g}) \quad (60)$$

$$\Delta_r H_3^\circ = 6\Delta_f H^\circ(\text{HNO}_3, \text{aq}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \quad (61)$$

Et pour les entropies :

$$\Delta_r S_1^\circ = 6S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 4S_m^\circ(\text{NO}, \text{g}) - 4S_m^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) - 5S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \quad (62)$$

$$\Delta_r S_2^\circ = 4S_m^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) - 4S_m^\circ(\text{NO}, \text{g}) - 2S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \quad (63)$$

$$\Delta_r S_3^\circ = 4S_m^\circ(\text{HNO}_3, \text{aq}) - 4S_m^\circ(\text{NO}_2, \text{g}) - 2S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S_m^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \quad (64)$$

A.N. :

éq	$\Delta_r H^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\Delta_r S^\circ [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
1	-905.4	179.6
2	-226.4	-292.4
2	-104.0	-476.8

2. On peut calculer la constante de réaction pour 2 températures de l'étape 1 :

$$K_{r,1}^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r H_1^\circ - T\Delta_r S_1^\circ}{RT}} \quad (65)$$

A.N. :

$T [^\circ\text{C}]$	$\ln K[\emptyset]$
25	386.9
800	123.1

La réaction est thermodynamiquement favorisée dans le sens direct.

3. Cherchons la composition optimale :

	$4\text{NH}_3(\text{g})$	+	$5\text{O}_2(\text{g})$	=	$4\text{NO}(\text{g})$	+	$6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	TOTAL (g)
$t = 0$	4		n		-		-	$4n$	$4 + 5n$
$t = \infty$	$4(1 - \xi)$		$n - 5\xi$		4ξ		6ξ	$4n$	$4 + 5n + \xi$

À l'équilibre, on a :

$$K_r(T) \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right) = \frac{x_{\text{NO}}^4 x_{\text{H}_2\text{O}}^6}{x_{\text{NH}_3}^4 x_{\text{O}_2}^5} \quad (66)$$

On va chercher pour quel n la quantité de $\text{NO}(\text{g})$ est maximale. Suivant la méthodologie détaillée dans les ex. 14 et 15, on a immédiatement les 3 relations suivantes :

$$x_{\text{NO}} = 4/6 x_{\text{H}_2\text{O}} \quad (67)$$

$$\frac{4}{x_{\text{NH}_3}} \frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn} + \frac{5}{x_{\text{O}_2}} \frac{dx_{\text{O}_2}}{dn} = 0 \quad (68)$$

$$5 \frac{dx_{\text{O}_2}}{dn} + \frac{dx_{\text{NH}_3}}{dn} = 0 \quad (69)$$

On trouve que $x_{\text{NH}_3} = 4x_{\text{O}_2}$, soit $n = 1$. On compense la dilution de O_2 en introduisant 5 fois plus de NH_3 qu'en l'absence de diazote.

Reponse 12

On se place dans le cadre de l'ECD et on pose équilibres et vitesse de cinétique.

Régime de basse température :

$$\begin{cases} \theta_{\text{NH}_3} &= K\theta_* P_{\text{NH}_3} \\ v &= k\theta_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2} \\ \theta_* + \theta_{\text{NH}_3} &= 1 \end{cases} \quad (70)$$

On trouve :

$$v = k \frac{K P_{\text{NH}_3}}{1 + K P_{\text{NH}_3}} P_{\text{O}_2} \quad (71)$$

Régime de haute température :

$$\begin{cases} \theta_{\text{O}}^2 &= K\theta_*^2 P_{\text{O}_2} \\ v &= k\theta_{\text{O}} P_{\text{NH}_3} \\ \theta_* + \theta_{\text{O}} &= 1 \end{cases} \quad (72)$$

On trouve :

$$v = k \frac{\sqrt{K P_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{K P_{\text{O}_2}}} P_{\text{NH}_3} \quad (73)$$

Reponse 13

Une réaction est spontanée à une température T ssi $\Delta_r G(T) < 0$

A.N. : $\Delta_r G(445 \text{ K}) = -62.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Reponse 14

On commence par poser l'évolution de la réaction en fonction de l'avancement ξ [mol] :

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$	$=$	$2\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	TOTAL (g)
$t = 0$	2		n		—	$4n$	$2 + 5n$
$t = \infty$	$2(1 - \xi)$		$n - \xi$		2ξ	$4n$	$2 + 5n - \xi$

On calcule la constante de réaction et on se place à l'équilibre (la loi d'action des masses) :

$$K_r^\circ(T) \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \frac{x_{\text{SO}_3}^2}{x_{\text{O}_2} x_{\text{SO}_2}^2} \quad [\emptyset] \quad (74)$$

On pose f , une fonction uniquement des compositions :

$$f(\xi, n) = \ln \left[K_r^\circ(T) \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \right] \quad (75)$$

$$= \text{cste} \quad (76)$$

Il y a une infinité d'équilibres qui obéissent à la contrainte 74 (c-à-d $df = 0$). On va poser une nouvelle contrainte qui est :

on cherche les équilibres qui pour une composition initiale donnée (n) conduisent à un maximum de $\text{SO}_3(\text{g})$ (x_{SO_3})

Cela se traduit par :

$$\frac{dx_{\text{SO}_3}}{dn} = 0 \quad (77)$$

La contrainte sur x_{SO_3} se traduit par :

$$\frac{\partial f}{\partial n} = 0 \quad (78)$$

$$\frac{1}{x_{\text{O}_2}} \frac{dx_{\text{O}_2}}{dn} + \frac{2}{x_{\text{SO}_2}} \frac{dx_{\text{SO}_2}}{dn} = 0 \quad (79)$$

et dans la conservation de la matière, elle aboutit à :

$$\frac{dx_{\text{O}_2}}{dn} + \frac{dx_{\text{SO}_2}}{dn} + \frac{dx_{\text{N}_2}}{dn} = 0 \quad (80)$$

$$\frac{dx_{\text{O}_2}}{dn} + \frac{dx_{\text{SO}_2}}{dn} + \frac{dx_{\text{N}_2}}{dx_{\text{O}_2}} \cdot \frac{dx_{\text{O}_2}}{dn} = 0 \quad (81)$$

$$5 \frac{dx_{\text{O}_2}}{dn} + \frac{dx_{\text{SO}_2}}{dn} = 0 \quad (82)$$

En combinant 79 et 82, on a immédiatement :

$$10x_{\text{O}_2} = x_{\text{SO}_2} \quad (83)$$

$$(84)$$

On trouve qu'il faut compenser l'effet de dilution du dioxygène dans le diazote en introduisant 5 fois plus de SO_2 que en l'absence de gaz inerte (cf exo 15).

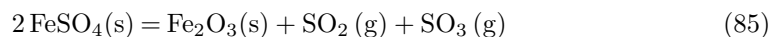
Reponse 15

B.1.1 Les applications possibles de l'acide sulfurique sont :

- Engrais (H_3P_{04})
- Fabrication d'oxyde de titane TiO_2 (panneaux solaires, crème solaire, électrode DSA :P , ...).
- Hyrométallurgie (Zn, Cu)
- Electrolyte (batterie Pb, ...)
- Synthèse

B.1.2.a L'acide sulfurique était appelé le *vitriol*.

B.1.2.b En réutilisant les espèces données dans le tableau, on trouve :



B.1.2.c On pose la loi de Hess à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{FeSO}_4, \text{s}) \quad (86)$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) + S_m^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) + S_m^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) - 2S_m^\circ(\text{FeSO}_4, \text{s}) \quad (87)$$

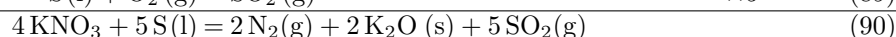
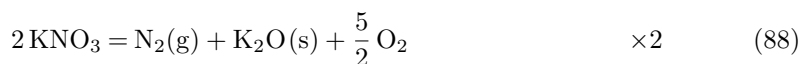
A.N. :

$$\Delta_r H^\circ = 45.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 436.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

On trouve que $\Delta_r G^\circ < 0$. La réaction est spontanée en condition standard.

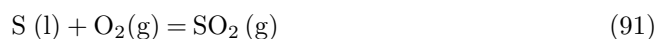
B.1.2.d Le nitrate de potassium KNO_3 oxyde le soufre S (l) en $\text{SO}_2(\text{g})$. Une équation de réaction acceptable serait :



Rq : On peut écrire ces équations avec des demi-équations rédox. Cependant, ça alourdit inutilement les notations. Pour les oxydes, des bilans sur O_2 sont équivalents et beaucoup plus simple. Pensez ulmite, respirez ulmite, soyez ulmite ... simplicité !

B.1.3 Le procédé de synthèse actuel de l'acide sulfurique est le procédé *contact*.

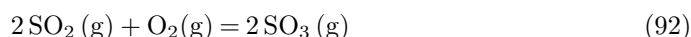
B.1.4.a On propose l'équation de combustion du soufre :



B.1.4.b Le dioxygène atmosphérique peut être employé comme réactif de synthèse. Cela constitue clairement un avantage.

N.B. : Attention, le sujet est vraiment mal écrit. Il vous fait traiter en premier le passage $0 \longrightarrow \text{IV}$ et ensuite le passage catalytique $\text{IV} \longrightarrow \text{VI}$.

B.1.5.a



B.1.5.b Le principe de modération de Le Chatelier (1884) énonce que : « Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet ».

Lorsque l'on s'intéresse à un système fermé N-T-P, on parle de *loi de van't Hoff* pour l'effet des perturbations en T et de la *loi de Le Chatelier* pour l'effet des perturbations en P.

Reponse 15 bis

B.1.5.c On rappelle que l'état thermodynamique du système composé est régie par l'enthalpie libre molaire G_m , dérivée du 1er et 2nd principe de la thermodynamique :

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP + \mu_{O_2} dx_{O_2} + \mu_{SO_2} dx_{SO_2} + \mu_{SO_3} dx_{SO_3} \quad (93)$$

On a une contrainte sur la conservation de la matière dans la phase vapeur, tel que :

$$x_{O_2} + x_{SO_2} + x_{SO_3} = 1 \quad (94)$$

auquel s'ajoute une contrainte sur la stoechiométrie (cf tableau d'avancement) :

$$2dx_{SO_2} = dx_{O_2} = dx \quad (95)$$

On trouve alors que :

$$dG_m(T, P, x) = -S_m dT + V_m dP + (\mu_{O_2} + 2\mu_{SO_2} - 2\mu_{SO_3})dx \quad (96)$$

L'enthalpie libre ne dépend que de 3 paramètres intensifs.

On peut aussi calculer la variance du système (c'est la même chose) :

- on a 5 paramètres intensifs : T, P, x_{SO_2} , x_{SO_3} , x_{O_2} ;
- on a une équation de réaction et une équation de conservation.

La variance vaut 3.

L'expérimentateur contrôle 3 paramètres intensifs.

B.1.5.d **Température** On calcule l'enthalpie libre de réaction avec l'équation de Hess à 298.15 K :

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(SO_3, g) - 2\Delta_f H^\circ(SO_2, g) \quad (97)$$

$$= -197.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \quad (98)$$

La réaction est exothermique. D'après la loi de van't Hoff, à pression constante, il vaut mieux travailler à basse température pour favoriser thermodynamiquement la réaction.

Pression On a $\Delta_r \nu^\circ = -1$. D'après la loi de Le Chatelier, il vaut mieux travailler à haute pression pour favoriser la réaction dans le sens direct.

B.1.5.e i On va poser le tableau d'avancement suivant en supposant l'absence de gaz inerte :

	$2SO_2(g)$	+	$O_2(g)$	=	$2SO_3(g)$	TOTAL (g)
$t = 0$	2		n		-	$2 + n$
$t = \infty$	$2(1 - \xi)$		$n - \xi$		2ξ	$2 + n - \xi$
$t = \infty$	$2(1 - \min(1, n)\tau)$		$n - \min(1, n)\tau$		$2 \min(1, n)\tau$	$2 + n - \min(1, n)\tau$

Le taux d'avancement de la réaction le rapport de la quantité de réactif transformé sur la quantité maximale transformable, soit

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}} = \frac{\xi}{\min(1, n)} \quad (99)$$

ii On cherche à maximiser l'avancement $\tau(n, \xi)$, cela revient à maximiser la fraction molaire en SO_2 ! Soit mathématiquement :

$$\frac{\partial x_{SO_2}}{\partial n} = 0 \quad (100)$$

À l'équilibre, on a :

$$K_r^\circ(T) \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 = \frac{x_{SO_3}^2}{x_{SO_2}^2 x_{O_2}} \quad (101)$$

Reponse 15 bis

B.1.5.e ii. On pose

$$f(x_i) = \ln \left[K_r^\circ(T) \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^2 \right] \quad (102)$$

$$f(x_i) = cste \quad (103)$$

On ajoute la contrainte sur la conservation de la matière :

$$x_{O_2} + x_{SO_2} + x_{SO_3} = 1 \quad (104)$$

On a immédiatement $df = 0$ de 101, auquel s'additionne la contrainte 100. Cela aboutit à :

$$\left(\frac{2}{x_{SO_2}} - \frac{1}{x_{O_2}} \right) dx_{SO_2} = 0 \quad (105)$$

$$x_{SO_2} = 2x_{O_2} \quad (106)$$

On trouve comme dans le procédé *Haber-Bosch*, que les réactifs doivent être introduit en proportion stœchiométrique.

- iii. L'ajout d'un gaz interte a pour effet diminuer la fraction molaire en réactifs, ce qui favorise la réaction dans le sens indirect.
- iv. L'air contient environ 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. Cela permet d'avoir une proportion 1 : 1 en O_2 : SO_2 .

Rq : On retrouve ici que le résultat obtenu en maximisant l'avancement ξ .

v On a $n = 1$, donc

$$\tau = \xi \quad [\emptyset] \quad (107)$$

- B.I.6 a En l'absence de catalyseur, une augmentation de température et de pression implique une augmentation de la vitesse de réaction. Les contraintes cinétiques sur la pression sont en synergie avec celles de la thermodynamique. Par contre, les contraintes thermodynamiques sur la température sont antagonistes.
- b Du point de vu cinétique, on peut suggérer que la vitesse de réaction est suffisamment grande en présence de catalyseur pour qu'il ne soit pas nécessaire de travailler à haute pression.
- De plus, si on travaille en réacteur ouvert en flux, une approche par déplacement d'équilibre dans le sens direct est surement plus simple à mettre en place que de travailler en réacteur fermé barostaté.

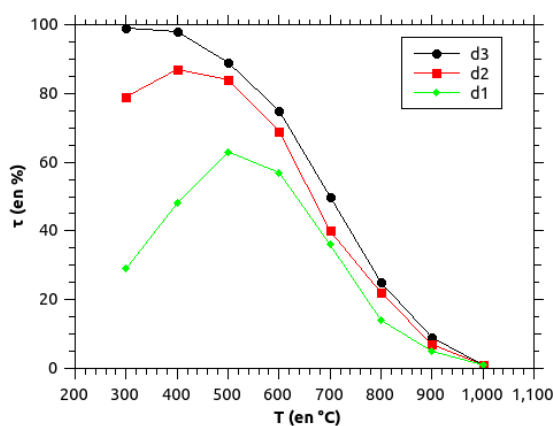


FIGURE 5 – Taux de conversion en SO_3 en fonction de la température pour différents débits de gaz.

Reponse 15 tris

- c
 - i Lorsque la température augmente, on favorise initialement la cinétique de réaction. Cependant, il existe une température limite (500 °C pour 1, 400 °C pour 2) à partir de laquelle l'effet s'inverse. On sait que l'adsorption joue un rôle capitale dans l'activité catalytique des catalyseurs hétérogènes. Si T devient trop grande, les molécules ne peuvent plus s'adsorber et la catalyse n'a plus lieu.
 - ii On tire directement que $d1 > d2 > d3$ en sachant que la thermodynamique est favorisée à basse température.
 - iii Le débit $d3$ est surement proche de 0, on peut appeler cette courbe une *isobare*. On retrouve que le régime de basse température conduit à une maximum de rendement (cf analyse effet de T)!
 - iv Peu importe le régime de débit dans lequel on se place ($d1 > d > d3$), la conversion est maximales sur cette plage de température.
- B.I.7
 - i Un oléum est le nom à la solution SO_3 dans H_2SO_4 . Ce que l'on appelle aussi l'acide sulfurique fumant.
 - ii La transformation de SO_3 en H_2SO_4 est une hydratation. Celle-ci sera donc d'autant plus facilitée que la solubilisation des réactifs est simple. Or SO_3 est peu soluble dans l'eau, tandis que l'eau et SO_3 sont très solubles dans H_2SO_4 ("like dissolve like"). Il vaut mieux réaliser la réaction dans l'acide sulfurique.

Reponse 16

cf le cours de Frédéric Lemaître

Reponse 17

On trace les grandeurs de Tafel comme suit :

$$j \approx j_0 \cdot 10^{\frac{E-E^\circ}{\beta_a}} \quad (108)$$

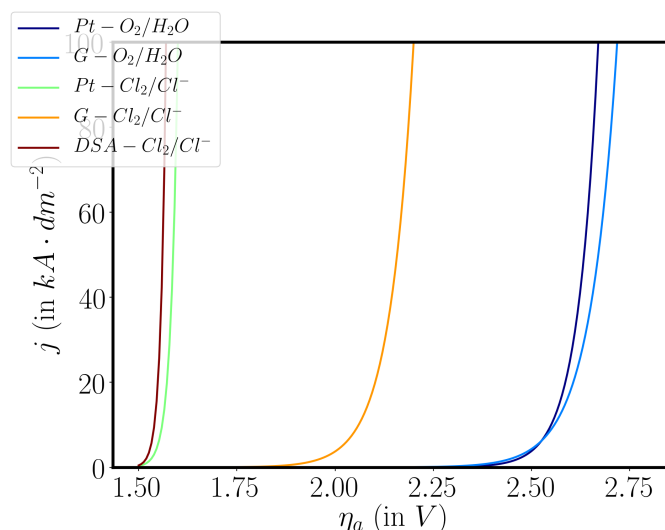


FIGURE 6 – Comparaison des comportements de Tafel de l'eau et du chlore sur différentes électrodes en milieu acide. La surtension anodique η_a est assimilée à $E - E^\circ$.

On observe aux grandes densités de courant que :

- l'oxydation de l'eau est plus lente sur graphite que sur platine, l'effet n'est cependant pas transcendant ;
- l'oxydation des chlorures est la plus impactée par la nature des électrodes.
- la DSA offre les meilleures performances.

L'électrode DSA est *spécifique* à l'oxydation du chlore et offre le meilleur compromis en terme de *surtension*.

Attention ! Il est important de remarquer que la surtension de l'eau n'est pas le phénomène principal justifiant le choix du graphite par rapport au platine. L'oxydation de l'eau est relativement lente sur platine à cause de la formation d'hydroxyde/oxyde de $\text{Pt}^{(\text{II})}(\text{OH})_2 / \text{Pt}^{(\text{II})}\text{O}$ qui inhibe la réactivité de l'électrode.

En pratique, outre les performances cinétiques aux électrodes, il a été remarqué que :

- le platine est sensible au Cl_2 et a tendance à se corroder,
- le graphite se désintègre après plusieurs cycles de production (l'électrode est poreuse, la formation de gaz a tendance à disloquer les jointures) et à se corroder en $\text{CO}_2(\text{g})$.

La DSA, comme son nom l'indique, offre un matériau *stable* dans le temps.

Reponse 18

cf TTU, Jean-Bernard Baudin, Chp16. Diagrammes potentiel-pH, ex 16.8.

Reponse 19

1. Pour la réaction $2\text{Fe(s)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2\text{FeO(s)}$, l'enthalpie libre s'écrit :

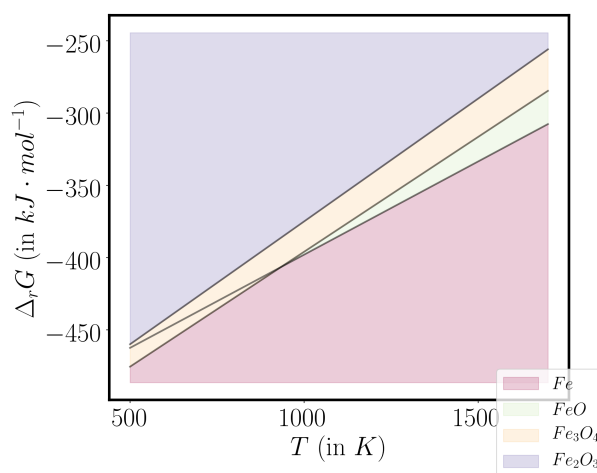
$$\Delta_r G^\circ = RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \quad (109)$$

Plus la pression en dioxygène est grande, plus l'enthalpie libre est grande, ce qui favorise la réaction dans le sens indirect. Le domaine du fer se trouve en dessous de la courbe d'Ellingham, tandis que le domaine du monoxyde de fer se trouve au-dessus.

2. En s'aidant du document fournis, on voit qu'il existe un domaine aux basses températures tel que

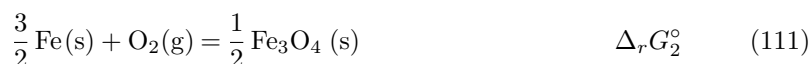
$$\Delta_r G_2^\circ < \Delta_r G_1^\circ \quad (110)$$

Après A.N., on trouve que *le monoxyde de fer est instable aux températures $T < 848\text{ K}$* . On peut tracer les courbes d'Ellingham qui nous intéressent et identifier les zones de stabilité :

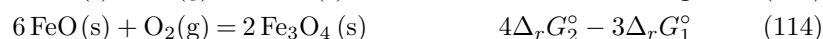


3. Traitons les différents domaines de température :

- $T \in [500; 848[$: On a deux frontières distinctes (soit deux couples rédox), soit



- $T \in [848; 1700]$: On a trois frontières distinctes (soit trois couples rédox), soit :

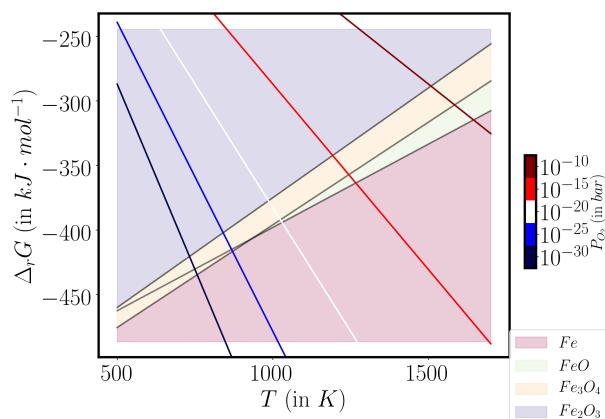


Pour les enthalpies libres, on cherche les combinaisons linéaires des équilibres de Chaudron.

Reponse 19 bis

4. On trace le $\Delta_r G^\circ$ correspond aux différentes pressions en dioxygène et on analyse les espèces stables dans les différents domaines de température.

Par exemple, si on représente différentes pression partielle en dioxygène :

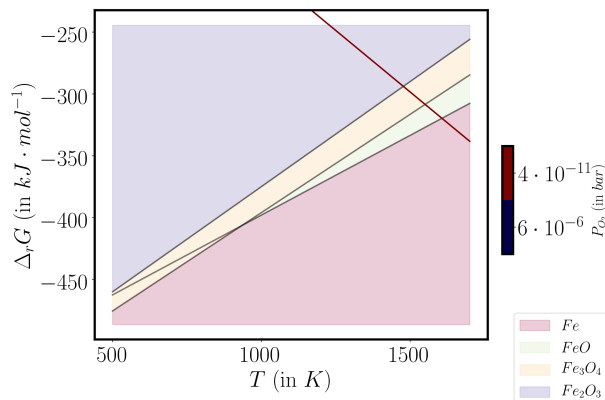


On constate plusieurs choses :

- quand le domaine du dioxygène est disjoint avec un des degrés d'oxydation du fer, ce d.o. est thermodynamiquement instable.
- le croisement des limites de domaines et des courbes du dioxygène nous donne les limites de stabilité pour une pression de dioxygène donnée. Par exemple, pour une pression partielle de 10^{-30} bar, on a comme ordre de stabilité (T en K) :
 - $T < \sim 800$, Fe_2O_3 est stable
 - $\sim 800 < T < \sim 850$, Fe_3O_4 est stable
 - $T > \sim 850$, Fe est stable

Vous pouvez vérifier le raisonnement en utilisant les lois de modération.

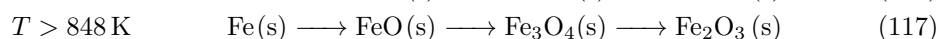
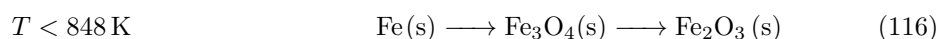
5. On reprend le même raisonnement que précédemment :



On conclut directement que

- à $P_{\text{O}_2} = 6 \cdot 10^{-6}$, le barreau de fer est instable sur toute la plage de température,
 - à $P_{\text{O}_2} = 4 \cdot 10^{-11}$, le barreau de fer est instable jusqu'à 1600 K.
6. Si on néglige toute les problématiques liés à la cinétique (perméabilité des couches d'oxydes à la diffusion du dioxygène, homogénéisation de la couche de passivation, etc), on peut trouver dans quel "ordre" se forme les oxydes en prenant une droite $T = cste$ en remontant de bas en haut.

On trouve alors quel les seuls ordres possibles sont :



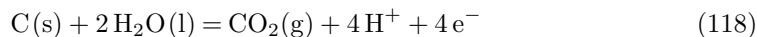
Ceci correspond respectivement au cas 1 et au cas 4.

Reponse 20**1. Structure de la cyolithe**

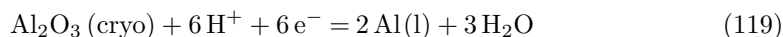
L'aluminium est hexacordonné et ne présente aucun DNL. En notation Gillespie, il est AX_6E_0 . D'après la théorie VSEPR, la géométrie est dite *octaédrique*.

2. Les ions constitutifs de l'alumine sont Al^{3+} , O^{2-}

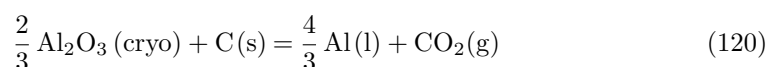
3. La réaction d'oxydation du carbone a lieu sur l'électrode de graphite. Il s'agit de l'anode, de demi-équation rédox suivante :



4. La réaction de réduction de la cryolithe a lieu à l'électrode en aluminium. Il s'agit de la cathode, de demi-équation rédox :



5. L'équation de réaction est au final :



La cryolithe est un sel fondu qui permet de diminuer la température de fusion de l'alumine à la température du point hétéroazeotrope. De plus, il constitue un excellent électrolyte, limitant les chutes ohmiques.

6. On montre dans l'Ex. 22 que

$$\Delta_r G(1230\text{ K}) = -nFe(1230\text{ K}) \quad (121)$$

Pour l'équilibre 120, on trouve directement :

7. Encore une fois, la valeur précédente n'a de sens que dans le cadre thermodynamique. Hors, la cinétique implique des surtensions tel que

$$\eta_a(i) - \eta_c(i) = 4.3 - 2.5 = 1.8V \quad (122)$$

8. On peut directement écrire l'énergie électrique comme :

$$E = \int i(t)u(t)dt \approx I \cdot U \cdot \Delta t \quad (123)$$

La loi de Faraday et le rendement nous donne :

$$Q = 4F \cdot \frac{3}{4\rho}n(Al) = \frac{3Fm(Al)}{\rho M(Al)} \quad (124)$$

On a alors

$$E = \frac{3Fm(Al)}{\rho M(Al)}U \quad (125)$$

Reponse 21

1. Le travail électrique reçue dans la cellule galvanique entre t et $t + dt$:

$$\delta W_e = edq = -nFed\xi \quad (126)$$

où e est la f.e.m. de la pile, dq la charge libérée pendant dt , F la constante de Faraday, n le nombre d'électron échangé par atome, $d\xi$ la variation de quantité de matière.

2. En utilisant le premier principe et le second principe, on trouve que :

$$dG \leq -nFed\xi \quad (127)$$

Si on considère que le processus chimique est réversible ($\delta S_c = 0$), alors l'inégalité se réduit à l'égalité.

Dans ce cas là, on a immédiatement :

$$\Delta_r G = -nFe \quad (128)$$

3. On cherche les dépendances en températures. On se souvient que :

$$S = -\partial_T G|_{P,\xi} \quad (129)$$

$$\Delta_r S = -\partial_\xi \partial_T G \quad (130)$$

$$\Delta_r S = -\partial_T \Delta_r G \quad \text{cf Schwartz} \quad (131)$$

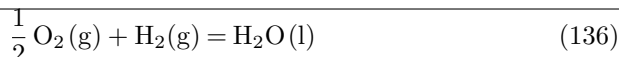
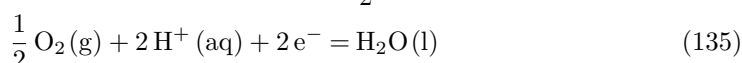
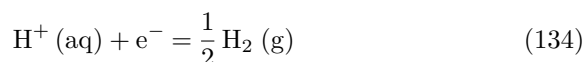
$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} \quad (132)$$

Avec la définition de $G = H - TS$, on a immédiatement

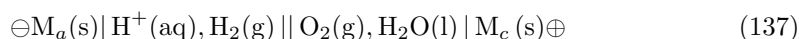
$$\Delta_r H = -nF \left[e - T \left(\frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi} \right] \quad (133)$$

4. La pile à combustible permet d'utiliser des combustibles non périssable et recyclable. Elle constitue un réacteur *ouvert* avec en théorie une cyclabilité infinie, du moment qu'il y a apport de réactif.

5. Équation de réaction :



6. On peut écrire sous la forme d'une pile conventionnelle :



Reponse 21 bis

7. En milieu isobare, le premier principe s'écrit :

$$dH = \delta Q \quad (138)$$

On a directement :

$$\eta = \frac{\delta W_e}{\delta Q} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 1 - T \frac{\Delta_r S}{\Delta_r H} \quad (139)$$

Dans les conditions standard à 298.15 K, on peut estimer le rendement en utilisant la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \quad (140)$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - S_m^\circ(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2, g) \quad (141)$$

A.N. :

$$\Delta_r H^\circ = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (142)$$

$$\Delta_r S^\circ = -163.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (143)$$

$$\eta^\circ = 0.83 \quad (144)$$

8. On peut remonter à la force motrice de la pile en condition standard :

$$e^\circ = -\frac{1}{2F} \eta^\circ \Delta_r H^\circ \quad (145)$$

On trouve une f.e.m de 1.23 V à 298.15 K (ouf ... c'est raisonnable tout ça, on retrouve la valeur de ce que l'on attend par rapport à une ESH).

9. On peut tracer la dépendance en température de la f.e.m en condition standard :

$$\frac{\partial e^\circ}{\partial T} = \frac{\Delta_r S^\circ}{2F} \quad (146)$$

$$= 8.4 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (147)$$

$$e^\circ(T = 0 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H^\circ}{2F} \quad (148)$$

$$= 1.48 \text{ V} \quad (149)$$

$$(150)$$

On trouve au final :

$$e^\circ(T) = 1.48 - 8.4 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad [\text{V}] \quad (151)$$

10. L'origine de cette chute de potentiel est liée à la cinétique, principalement le surtensions et éventuellement chute ohmiques.

11. Avec la loi de Faraday, on a :

$$2Fn(\text{H}_2) = I\Delta t \quad (152)$$

$$m(\text{H}_2) = \frac{I\Delta t}{2F} M(\text{H}_2) \quad (153)$$

En faisant l'application numérique, on trouve :

$$m(\text{H}_2) = 746 \text{ g} \quad (154)$$

Pour 32 piles, on consommerait 23.9 kg de dihydrogène pour 100 h.

Reponse 23

Le diagramme du plomb montre que le domaine de Pb(s) est disjoint au domaine du dioxygène. Sur le long terme, on s'attend à avoir une oxydation des électrodes positives (E élevé), dégradant la durée de vie de l'accumulateur.