

PC\* 2022/ 2023

Belleuve

DL de chimie 3 à rendre le 23 Novembre  
Éléments de réponse**Extrait Rapport Mines Ponts , Chimie 2022**

La présentation est prise en compte dans le barème de notation. Il n'est pas très compliqué d'encadrer un résultat et de mettre en valeur une copie. Les phrases explicatives doivent être simples et compréhensibles. Les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires.

Le jury tient à rappeler que le soin apporté à la copie, qu'il s'agisse de la présentation, de l'écriture ou de la rédaction, permettent de mettre le correcteur dans de bonnes conditions d'évaluation. A l'inverse, un candidat qui ne respecte pas les numéros des questions, fait des schémas bâclés ou rend une copie difficilement lisible, perdra forcément des points. Le correcteur n'a pas à déchiffrer des gribouillis ni à choisir lui-même la réponse à une question quand deux réponses sont écrites dans la copie.

Il est primordial de bien lire l'énoncé du sujet afin de répondre à la question posée sans digression car aucun point n'est attribué dans ce cas. De plus, relire la question que l'on vient de traiter avant de passer à la suivante permet de s'assurer d'avoir répondu à la totalité de la question.

Il est conseillé aux candidats d'aborder et de rédiger les questions dans l'ordre de l'énoncé.

Rappelons que les réponses rédigées au crayon à papier ne sont pas corrigées, de même que celles non associées au numéro de la question. Les définitions, le vocabulaire, les lois classiques doivent être maîtrisées si l'on souhaite réussir les épreuves.

Enfin, le jury rappelle que les règles de l'orthographe et de la grammaire s'appliquent aussi à une copie scientifique.

**Exercice 1 ( extrait Mines Ponts , PC , 2022)****Production du graphène par CVD****Q1.**

Rapport : Il était attendu une justification précise de l'influence de la température en calculant l'enthalpie standard de la réaction et en s'appuyant sur la loi de Van't Hoff pour conclure. La définition des énergies de liaison n'est pas toujours rigoureuse et conduit à des problèmes de signe dans le cycle de Hess proposé. Rappelons que l'écriture d'un cycle thermodynamique, avec l'état physique des espèces bien précisé, est fortement recommandée pour éviter les erreurs.

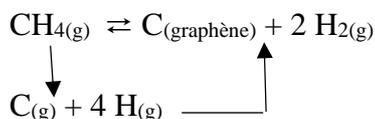
Les deux bandes caractéristiques du graphène ( G et 2D ) n'apparaissent qu'à partir de **850° C** .

Explication :

On **modélise** la transformation envisagée par la réaction d'équation bilan  $\text{CH}_{4(g)} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{graphène})} + 2 \text{H}_{2(g)}$ .

L'explication demandée revient à justifier l'évolution de cette réaction en fonction de la température et donc il est nécessaire de connaître le signe de  $\Delta_r H^\circ$  .

A partir du cycle thermodynamique :



On obtient

$$\Delta_r H^\circ = 4 D_{\text{CH}} - 2 D_{\text{HH}} - \Delta_{\text{sub}} H^\circ (\text{graphène})$$

$$\Delta_r H^\circ = 60 \text{ kJmol}^{-1} > 0$$

**La réaction endothermique est d'autant plus favorisée que la température est élevée .**

**Q2.** La qualité du graphène est d'abord liée au rapport  $I_D / I_G$  ; il est préférable que ce rapport soit le plus faible possible . Sur le graphe à gauche de la figure 3 , la valeur la plus faible est obtenue pour les températures les plus élevées de l'ordre de 1000°C.

D'autre part la qualité suppose aussi un graphène monocouche , ce qui suppose un rapport  $I_G / I_{2D}$  inférieur à 1 . Cette condition est vérifiée dès 850°C et à température plus élevée , le rapport diminue , ce qui est un avantage .

En conclusion , le graphène de meilleure qualité suppose de travailler à une température de l'ordre de **1000°C** .

**Explication :** L'augmentation de température agit surtout sur la diminution des défauts cristallographiques : la cristallisation tendant vers le modèle du solide parfaitement cristallisé est un processus endothermique.

*Rapport : Quand des données expérimentales sont fournies, il est attendu que les candidats en fassent une analyse précise. La réponse proposée (choix d'une température de travail, d'une concentration en méthane) doit s'appuyer sur le graphe ou la donnée commentée, et expliquer de façon concise la démarche qui conduit à la conclusion présentée*

**Q3.** Sur la figure 4, deux observations principales :

① L'intensité des raies G et 2D augmente lorsque la concentration en méthane augmente. Autrement dit le rendement en graphène augmente avec la concentration en méthane, conformément aux résultats classiques des déplacements d'équilibre : voir ci-dessous la justification.

② L'augmentation de la concentration en méthane a pour effet une augmentation de l'intensité de la raie D, c'est-à-dire une qualité moindre pour le graphène formé.

**En conclusion, « l'enjeu principal » étant celui de la qualité du graphène (cf document 1), il est préférable de travailler avec des faibles concentrations en méthane.**

Remarque : la réponse est dans le document 1 ou il est précisé qu'il faut diluer le méthane....

**Une trop forte concentration en méthane conduirait à une quantité importante d'atomes de carbone après décomposition et alors il serait plus difficile d'obtenir des monocouches.**

#### Concentration en méthane et rendement en graphène

Pour la réaction utilisée ci-dessus, on a  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ} \right)$  et  $Q_r = \frac{a_{Cs} a_{H_2}^2}{a_{CH_4}}$

On envisage de diminuer la concentration en  $CH_4$  à partir d'un état d'équilibre, tous les paramètres étant par ailleurs maintenus constants.

La condition d'évolution s'écrit  $\Delta_r G(\text{après perturbation}) d\xi < 0$

Pour la réaction utilisée ci-dessus, on a d'une façon générale :

$$\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q_r}{K^\circ} \right) \text{ et } Q_r = \frac{a_{Cs} a_{H_2}^2}{a_{CH_4}}$$

Soit  $\Delta_r G(\text{après perturbation}) = RT \ln \left( \frac{a_{CH_4}^{eq}}{a_{CH_4}} \right)$ , la diminution de concentration se traduit par  $a_{CH_4} < a_{CH_4}^{eq}$  soit  $\Delta_r G(\text{après perturbation}) > 0$

D'un point de vue purement thermodynamique, l'obtention de graphène est bien favorisée par une augmentation de la concentration en méthane.

**Q4.** Sur les graphes de la figure 5, on observe que pour une température donnée, la densité de nucléation diminue si le rapport  $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}}$  diminue

La taille des grains augmente si le rapport  $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}}$  diminue

Par ailleurs, la structure hexagonale est plus favorisée pour le rapport  $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 50$  que pour le rapport

$$\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 1800$$

On retrouve qu'une température  $t = 1060^\circ\text{C}$  est tout à fait avantageuse pour la qualité du graphène.

**En conclusion, les conditions optimales sont une température de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$ , une faible concentration en méthane et un rapport  $\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} = 50$**

*Rapport : De même que dans les questions précédentes, il convient d'être précis et ne pas se contenter de proposer de travailler « à haute température » en renvoyant aux figures données.*

**Q5.** On note  $r_i$  la vitesse de l'étape  $i$ .

D'après le mécanisme proposé  $\frac{d\tau_{gr}}{dt} = r_5 = k_5\tau_{CH_Y^*}$

.... mais en tenant compte de la renormalisation, on a plus précisément :  $\frac{d\tau_{gr}}{dt} = k_5\tau_{CH_Y^*}((1 - \tau_{gr}))$

↳ D'après les indications fournies (AEQS) :  $\frac{d\tau_{CH_Y^*}}{dt} = 0$  et  $\frac{d\tau_{O^*}}{dt} = 0$

$$\text{Or } \frac{d\tau_{CH_Y^*}}{dt} = r_4 - r_5 - r_6$$

$$\frac{d\tau_{O^*}}{dt} = 2r_3 - r_6 - r_7$$

$$\text{On en déduit } r_5 = r_4 - r_6 \text{ soit } k_5\tau_{CH_Y^*} = k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n - k_6\tau_{CH_Y^*}\tau_{O^*} : \\ \tau_{CH_Y^*}(k_5 + k_6\tau_{O^*}) = k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n$$

$$\text{Par ailleurs } 2r_3 = r_6 + r_7 \text{ soit } 2k_3\tau_{O_2^*}\tau_* = k_6\tau_{CH_Y^*}\tau_{O^*} + k_7\tau_{O^*}P_{H_2} \\ 2k_3\tau_{O_2^*}\tau_* = (k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2})\tau_{O^*}$$

↳ L'approximation des équilibres rapides permet d'écrire :  $K_1 = \frac{\tau_{CH_4^*}}{P_{CH_4}\tau_*}$  et  $K_2 = \frac{\tau_{O_2^*}}{P_{O_2}\tau_*}$  (sans  $P^0$ )

$$\text{D'où } 2k_3\tau_*K_2P_{O_2}\tau_* = (k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2})\tau_{O^*} \text{ ou } \tau_{O^*} = \frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2}} \tau_*^2$$

$$\text{On en déduit : } \tau_{CH_Y^*} = \frac{k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n}{k_5 + k_6\tau_{O^*}} = \frac{k_4\tau_{CH_4^*}\tau_*^n}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2}}\tau_*^2} = \frac{k_4K_1P_{CH_4}\tau_*^{n+1}}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_6\tau_{CH_Y^*} + k_7P_{H_2}}\tau_*^2}$$

$$\text{On introduit l'approximation } k_6 \ll k_7 : \tau_{CH_Y^*} = \frac{k_4K_1P_{CH_4}\tau_*^{n+1}}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_7P_{H_2}}\tau_*^2}$$

$$\text{Enfin pour } \tau_* = 1, \tau_{CH_Y^*} = \frac{k_4K_1P_{CH_4}}{k_5 + k_6\frac{2k_3K_2P_{O_2}}{k_7P_{H_2}}}$$

$$\text{La vitesse cherchée s'exprime alors selon : } \frac{d\tau_{gr}}{dt} = k_4K_1 \frac{P_{CH_4}(1 - \tau_{gr})}{1 + \frac{2k_3k_6K_2P_{O_2}}{k_5k_7P_{H_2}}}$$

$$\text{On retrouve l'expression de l'énoncé à condition de poser : } \boxed{k_{inib} = \frac{2k_3k_6K_2}{k_5k_7}}$$

### Justification de l'hypothèse $\tau_* = 1$

Si le cuivre est finement divisé, il existe un très grand nombre de sites inoccupés. Les sites inoccupés restent alors majoritaires même après adsorption des différentes espèces.

On peut faire l'approximation  $n$  (sites inoccupés)  $\approx n$  (sites inoccupés à l'état initial).

Or  $n$  (sites inoccupés) =  $\tau n$  (sites inoccupés à l'état initial) soit  $\tau_* = 1$ .

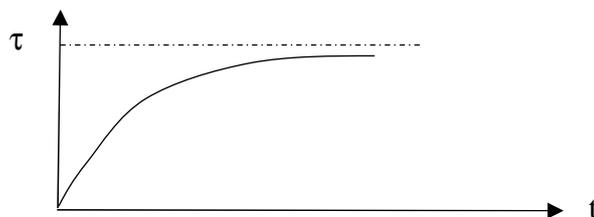
*Cette hypothèse est à comparer à la dégénérescence d'ordre utilisée en cinétique chimique classique*

**Q6.** En considérant que les pressions partielles des espèces gazeuses n'évoluent pas, l'équation différentielle précédente se réécrit

$$\frac{d\tau_{gr}}{dt} = k_{obs}(1 - \tau_{gr})$$

$$\text{La résolution conduit à } [-\ln(1 - \tau_{gr})]_{t=0}^{t=t} = k_{obs}t \text{ soit } \boxed{\tau_{gr} = 1 - \exp(-k_{obs}t)}$$

Evolution de  $\tau_{gr}$  en fonction de t :



Q7. Une couche complète se traduit par  $\tau_{gr} \rightarrow 1$

Par exemple , la valeur de  $t_{gr} = 0,99$  est obtenue au bout d'un temps  $t = \frac{\ln(0,01)}{k_{obs}}$

$$\text{Or } k_{obs} = k_4 K_1 \frac{P_{CH_4}}{1 + k_{inhib} \frac{P_{O_2}}{P_{H_2}}}$$

Une augmentation du degré d'impuretés se traduit par une augmentation du rapport  $P_{O_2} / P_{H_2}$  et donc une diminution de  $k_{obs}$  , soit encore une augmentation de la durée .

Rapport : Q5. Cette question a posé problème à de très nombreux candidats. Elle nécessitait de bien s'appuyer sur les données de l'énoncé : il était clairement précisé l'expression à choisir pour la vitesse dans le cas d'une espèce adsorbée  $X^*$ , et il n'y avait pas lieu de considérer des concentrations de  $X^*$ . Dans certaines copies, il était difficile voire impossible de différencier les K majuscules (constantes d'équilibre) des k minuscules (constantes de vitesse). Le candidat doit veiller à être compréhensible pour le correcteur.

Q6 L'équation différentielle étant donnée, le jury a été très surpris de constater que fort peu de candidats savaient la résoudre pour donner l'expression de la solution correspondant aux conditions initiales précises du sujet. Il restait souvent dans les expressions une constante d'intégration non élucidée. De même, rares sont les candidats ayant tracé l'allure correcte de la courbe.

## Exercice 2 : Production de dihydrogène par reformage de l'urée ( Mines-Ponts , PC , 2016)

### B) Réaction de formation de l'urée

II1. En appliquant la règle de Hess  $\Delta_r H^\circ (298K) = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ (298K)$  :

$$\Delta_r H^\circ (298K) = -133,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^\circ (298K) < 0$  : la réaction de formation de l'urée est *exothermique* et est donc favorisée par une diminution de température .

II2 . La relation de définition de l'entropie standard de réaction s'écrit :  $\Delta_r S^\circ (298K) = \sum v_i S_{im}^\circ (298K)$

$$\Delta_r S^\circ (298K) = -423,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$\Delta_r S^\circ (298K) < 0$  : en accord avec la diminution du désordre ; les produits se trouvent en phases condensées (solide et liquide) plus ordonnées que la phase gazeuse dans laquelle se trouve les réactifs .

II3. Par définition :  $\Delta_r G^\circ (T) = \Delta_r H^\circ (T) - T \Delta_r S^\circ (T)$

$$\text{Soit à } 298K \quad \Delta_r G^\circ (298 K) = -133,3 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-423,7)$$

$$\Delta_r G^\circ (298 K) = -7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

( Remarque : l'approximation d'Ellingham n'intervient pas ...elle ne doit pas être évoquée à ce niveau )

Le signe de  $\Delta_r G^\circ$  renvoie à la prévision du sens d'évolution ... mais attention , il ne peut s'agir que de prévisions en première approximation : la condition d'évolution s'exprimant rigoureusement à partir de  $\Delta_r G$ .

$$\text{Or } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \text{ soit ici } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ - RT \ln [P_{CO_2} P_{NH_3}^2 / P^{O_3}]$$

Utiliser  $\Delta_r G^\circ$  au lieu de  $\Delta_r G$  revient à négliger le terme  $RT \ln Q_r$  devant  $\Delta_r G^\circ$

Si cette approximation est correcte, la valeur négative de  $\Delta_r G^\circ$  indique une évolution spontanée dans le sens de formation de l'urée : à 298K, la formation de l'urée est thermodynamiquement favorisée.

Par ailleurs, la constante d'équilibre vérifie par définition  $-RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T)$

Soit à 298K  $\ln K^\circ(298) = +7,0 \cdot 10^3 / 8,3 / 298$   **$K^\circ(298 \text{ K}) = \exp(2,8) = 16,9$**

**Constante d'équilibre à 50°C** : compte tenu de l'ordre des questions, on cherche à relier cette constante à la précédente, ce qui revient à considérer l'influence de T sur la constante d'équilibre donnée par la relation

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

Compte tenu de l'approximation introduite : on néglige les variations avec la température de  $\Delta_r H^\circ$  sur l'intervalle [280 K, 350K] l'intégration de la relation précédente conduit à

$$\ln[K^\circ(323)] - \ln[K^\circ(298)] = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right] \quad \text{A. N. } \boxed{K^\circ(323 \text{ K}) = 0,3}$$

(on trouve bien une valeur plus faible que celle de  $K^\circ(298\text{K})$  en accord avec le caractère exothermique)

La valeur de  $K^\circ$  à 323 K peut aussi se calculer à partir de  $\Delta_r G^\circ(323) = \Delta_r H^\circ(298) - 323 \Delta_r S^\circ(298)$

### Température d'inversion :

Dans le cadre de l'approximation précédente  $\Delta_r G^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298)$

Alors 
$$T_i \approx \frac{\Delta_r H^\circ(298)}{\Delta_r S^\circ(298)} = 315 \text{ K}$$

$T_i$  est bien dans l'intervalle [280 K, 350K]

### II4. Conformément à ce qui précède et à la loi de Van't Hoff

La constante d'équilibre diminue quand la température augmente.

Ainsi pour  $T > T_i$   $K^\circ < 1$  : la formation de l'urée n'est pas thermodynamiquement favorisée.

Une augmentation de température (à pression et composition constantes) aura pour effet de diminuer le rendement en urée.

En pratique, d'un point de vue purement thermodynamique, la réaction doit être réalisée à une température inférieure à la température d'inversion.

### II5. En assimilant la phase gazeuse à un mélange idéal de gaz parfaits, le quotient réactionnel s'exprime

selon 
$$Q_r = \frac{P^{o3}}{P_{CO_2} P_{NH_3}^2} = \frac{1}{x_{CO_2} x_{NH_3}^2} \left( \frac{P^o}{P} \right)^3$$

Ainsi le quotient réactionnel diminue lorsque la pression augmente (à température et composition constantes)

### Influence de la pression : il ne suffit pas de donner la réponse ...

Conformément à ce qui est suggéré dans l'énoncé, on considère le système dans un état d'équilibre et on augmente alors la pression, soient  $P_{eq}$  et  $P$  les pressions respectives des 2 états.

Dans l'état après augmentation de pression, l'affinité s'exprime selon  $A = RT \ln \left( \frac{K^\circ}{Q_r} \right)$  soit

$$A = 3RT \ln \left( \frac{P}{P_{eq}} \right), \quad P > P_{eq} \quad \text{équivalent à} \quad A > 0$$

La condition d'évolution  $A d\xi > 0$  conduit à  $d\xi > 0$

**Conclusion : Une augmentation de pression a pour effet d'augmenter le rendement en urée.**

**II6.** Par définition ( relation de Gulberg et Waage ; LAM) :  $K^\circ = Q_{r\text{ eq}}$

A partir du bilan de matière à l'équilibre et de l'expression de  $Q_r$  donnée ci-dessus , on obtient alors :

	2 NH <sub>3</sub>	+ CO <sub>2</sub>	= OC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	+ H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	n <sub>tot</sub> , GAZ
Initial.	5	2			7
Equilibre	5 - 2x <sub>E</sub>	2 - x <sub>E</sub>	x <sub>E</sub>	x <sub>E</sub>	7-3x <sub>E</sub>

$$K^\circ = \frac{P^{\circ 3}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{NH}_3}^2} = \frac{(7 - 3x_E)^3}{(2 - x_E)(5 - 2x_E)^2} \left( \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^3$$

Par ailleurs le rendement  $\rho$  s'exprime selon  $\rho = \frac{x_E}{2}$  d'où  $K^\circ = \frac{(7 - 6\rho)^3}{(2 - 2\rho)(5 - 4\rho)^2} \left( \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^3$

A.N. Les conditions  $\rho = 0,9$  ,  $T = 323\text{K}$  soit  $K^\circ(323) = 0,3$  conduisent à

$$\left( \frac{P^\circ}{P_{\text{tot}}} \right)^3 = \frac{K^\circ(2 - 2\rho)(5 - 4\rho)^2}{(7 - 6\rho)^3} = \frac{0,3 * 2 * 0,1 * 1,4^2}{1,6^3} = \frac{0,3 * 2^3 * 0,1 * 0,7^2}{1,6^3} = \frac{0,3 * 7^2}{8^3} \quad P_{\text{tot}} = 3,3 \text{ bars}$$

Enfin

$$P_{\text{ini}} V = 7 RT$$

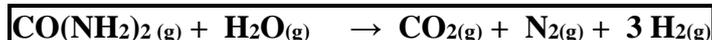
$P_{\text{tot}} V = (7 - 6\rho)RT$  où  $V$  désigne le volume du réacteur supposé invariable , soit

$$\frac{P_{\text{ini}}}{P_{\text{tot}}} = \frac{7}{7 - 6\rho}$$

$$P_{\text{ini}} = 7P_{\text{tot}} / (7 - 6\rho) = 1,6 P_{\text{tot}} / 7 \quad \boxed{P_{\text{ini}} \approx 14 \text{ bars}}$$

### Production de dihydrogène par reformage de l'urée en phase vapeur

**II7.** La réaction envisagée doit conduire à H<sub>2</sub> à partir d'urée et d'eau vapeur ; on l'obtient à partir des réactions R1 et R3 de la table 1 :



**II8.** Toute réaction consommant le H<sub>2</sub> est à éviter : réactions **R2 , R4, R7**

De même , toute réaction à l'origine de la destruction de l'urée est à éviter : réaction **R5**

Ensuite , viennent des préoccupations d'ordre écologique / environnementales : on a tout intérêt piéger CO<sub>2</sub> éventuel ( gaz à effet de serre ) ; autrement dit on a intérêt à ce que les réactions R8 et R10 se fassent dans le sens direct .

Il faut donc défavoriser le sens inverse de ces réactions **R8 et R10** .

Enfin , il s'agit d'un procédé catalytique ( dont le catalyseur est CaO) : pour des raisons d'efficacité et de cout , on doit éviter toute réaction qui réduirait l'activité de ce catalyseur : on doit éviter la présence de carbone et donc la réaction R6.

**II9.** A partir de la figure 2 :

A température fixée , on **constate**

▪ que le rendement en H<sub>2</sub> augmente lorsque le rapport S : C augmente

▪ que le  $\Delta H$  ratio augmente lorsque le rapport S : C augmente

L'objectif étant d'augmenter le rendement en H<sub>2</sub> tout en ayant un faible  $\Delta H$  ratio , il faut alors trouver un compromis : rapport S :C élevé ..mais pas trop !

► On peut à ce niveau préconiser un rapport « intermédiaire »  $S : C = 3$

► On peut noter que la contrainte  $\Delta H \text{ ratio} < 1$  impose de travailler à des températures supérieures à environ 700 K .

Le terme « expliquer » indique qu'il ne s'agit pas simplement de constater mais qu'il faut aussi proposer une interprétation ...

Pour l'effet du rapport S/C sur le rendement en  $H_2$  , on envisage alors d'étudier l'influence d'un excès de vapeur d'eau sur l'équilibre (tous les autres paramètres étant inchangés) .....à l'aide d'un raisonnement basé sur l'affinité

$$A = RT \ln \left( \frac{K^\circ}{Q_r} \right) \quad \text{avec} \quad Q_r = \frac{x(H_2)^3 x(CO_2) x(N_2)}{x(urée) x(H_2O)} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^3 \quad \text{soit} \quad A = RT \ln \left( \frac{x(eau)}{x(eau)_{eq}} \right)$$

**L'ajout de vapeur d'eau se traduit par  $x(eau) > x(eau)_{eq}$  et donc par  $A > 0$  :**

Un excès d'eau ( et donc une augmentation du rapport  $S : C$ ) provoque un déplacement dans le sens direct , c'est-à-dire une augmentation du rendement en  $H_2$  . : OK

En ce qui concerne le  **$\Delta H \text{ ratio}$**  , on peut rappeler que la fonction enthalpie est à relier pour une transformation isobare , d'après le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique, à ***l'énergie thermique*** .

Or l'eau doit être utilisée à l'état vapeur , il faut donc prendre en compte l'énergie thermique nécessaire pour vaporiser l'eau .

Le cout énergétique sera donc d'autant plus élevé que la quantité de vapeur d'eau sera grande : d'où l'augmentation de  $\Delta H \text{ ratio}$  avec l'augmentation de  $S : C$  .

**III10.** A partir de la figure 6a , on constate que

- que le rendement en  $H_2$  augmente lorsque la pression diminue
- que le  $\Delta H \text{ ratio}$  augmente lorsque la pression augmente

**On peut donc préconiser de travailler à basse pression**

**Explication** : analyse de l'influence de P à partir de  $\Delta_r G$  :

$$\Delta_r G = 3RT \ln \left( \frac{P}{P_{eq}} \right) : \text{ pour } P < P_{eq} \quad \Delta_r G < 0 \text{ et déplacement dans le sens } d\xi > 0 \text{ c'est-à-dire direct}$$

Une diminution de pression a bien pour effet d'augmenter le rendement en  $H_2$  ( compatible avec l'augmentation du nombre de moles de gaz)

D'autre part , les courbes illustrant la variation du rendement en  $H_2$  sont croissantes dans un large domaine de températures : à pression fixée , le rendement en  $H_2$  augmente lorsque T augmente .

**On peut donc préconiser de travailler à haute température**

**Explication** : il faut ici déterminer le signe de  $\Delta_r H^\circ$

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_3 = 80 \text{ kJmol}^{-1} > 0$  : réaction endothermique effectivement favorisée par une élévation de T

Ces enthalpies standard sont indépendantes de la pression et donc il ne peut pas y avoir une influence de P et T sur le  $\Delta H \text{ ratio}$  associée à la transformation chimique à proprement parler .

L'influence observée doit être reliée à l'énergie qu'il faut fournir pour simplement élever la température du milieu réactionnel , cette énergie augmente avec la température de travail souhaitée et avec la quantité de matière présente (avec le rendement)

**La figure 6b** concerne l'évolution des rendements en « produits indésirables » en fonction T et P .  
 Pour CH<sub>4</sub> le rendement chute lorsque la température augmente (à pression constante) ou lorsque la pression diminue (à température constante)  
 Pour CO et CO<sub>2</sub>, les rendements augmentent avec la température et lorsque la pression diminue .  
 A noter qu'à partir d'une certaine température élevée ces rendements n'évoluent plus .

**Explication :**

■CH<sub>4</sub> est produit par 2 réactions R2 et R7 s'accompagnant d'une diminution du nombre de moles de gaz , c'est-à-dire favorisées par une augmentation de P  
 Ces deux réactions sont exothermiques , d'où défavorisées par une élévation de température .  
 On peut raisonner de m<sup>e</sup>me sur les réactions conduisant à CO et CO<sub>2</sub>

**II11.** La figure 1 est une synthèse des réponses précédentes avec en plus le rendement en NH<sub>3</sub> qui passe par un maximum à T = 700 K .

La formation de NH<sub>3</sub> résultant de la décomposition de l'urée , elle doit être minimisée .

**II12.** L'effet de l'introduction du catalyseur est analysé à partir de la courbe 7 .

Les observations principales sont les suivantes

il apparait que la présence de CaO a pour effet d'augmenter le rendement

Pour avoir le meme rendement sans et avec CaO, il faut une température beaucoup plus élevée sans CaO .

La présence de CaO a aussi pour effet de diminuer la quantité de carbone solide néfaste .

**II13.** En conclusion la procédé d'obtention de H<sub>2</sub> à partir d'urée est favorisé

**A haute température : > 700K**

**A basse pression**

**Pour un rapport S/C = 3**

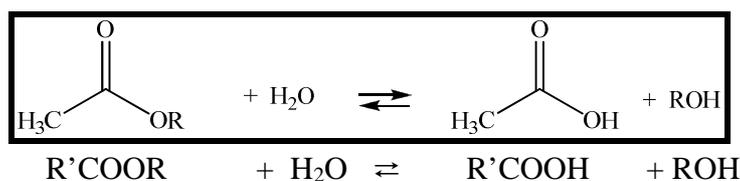
**Et en présence de CaO**

**Exercice 3 :** utilisation de l'imidazole comme catalyseur ( CCINP , TPC , 2022)

*Remarque préliminaire : l'expression « séquence réactionnelle » ne correspond pas au vocabulaire adapté : on aurait dû lire « mécanisme réactionnel »*

**III1.** L'analyse du mécanisme réactionnel fourni montre que les intermédiaires sont formés puis consommés sans être régénérés : il s'agit donc d'un mécanisme par stade ou mécanisme à séquence ouverte . L'équation bilan est alors obtenue en « sommant » les différentes étapes de façon à éliminer tous les intermédiaires réactionnels.

On obtient



☞ On notera que l'imidazole -catalyseur- ne figure pas dans cette équation bilan

**III2.** Si [Im]<sub>0</sub> >> [ester]<sub>0</sub> on peut appliquer la méthode de dégénérescence d'ordre , alors

$$\begin{aligned}
 v &= (k_0 + k_{\text{cat}}[\text{Im}]_0) [\text{R}'\text{COOR}] \\
 \mathbf{k_{\text{obs}}} &= \mathbf{k_0 + k_{\text{cat}}[\text{Im}]_0}
 \end{aligned}$$

. A partir des indications fournies , l'absorbance s'exprime selon  $A = \epsilon l [RO^-]$

Si K désigne la constante d'équilibre du dernier équilibre rapide , elle s'exprime selon  $K^o = \frac{[RO^-][H^+]}{[ROH]C^o}$

Il s'agit de la constante d'acidité du couple ROH / RO<sup>-</sup> .

La réaction est réalisée en milieu tampon :  $[H^+] = \text{constante} = 10^{-7}$  ,  
soit  $[RO^-] = K^o \cdot 10^7 C^o [ROH]$  , on pose  $K' = K^o \cdot 10^7 C^o$  :  $[RO^-] = K' [ROH]$

Et  $[ROH] = x$  , x : avancement volumique à l'instant t

D'où  $A(t) = \epsilon l K' x$

Et  $A_\infty = \epsilon l K' x_\infty$  , la réaction étant supposée totale  $x_\infty = C_0$  :  $A_\infty = \epsilon l K' C_0$

III4. Il faut ici déterminer l'évolution temporelle de x : la méthode classique suppose de déterminer l'équation différentielle vérifiée par x et de la résoudre .

Or  $\frac{d[RO^-]}{dt} = v_{\text{formation}}(RO^-) = v = k_{\text{obs}} [R'COOR]$

Soit  $\frac{d[RO^-]}{dt} = k_{\text{obs}} (C_0 - x)$

On obtient l'équation différentielle  $K' \frac{dx}{dt} = k_{\text{obs}} (C_0 - x)$ .

La résolution conduit à  $\text{Ln} (C_0 - x) - \text{Ln} C_0 = -k_{\text{obs}} t / K'$   
ou  $x = C_0 [1 - \exp(-k_{\text{obs}} t / K')]$  :

On en déduit :  $A(t) = \epsilon l K' C_0 [1 - \exp(-k_{\text{obs}} t / K')] = A_\infty [1 - \exp(-k_{\text{obs}} t / K')]$

Par conséquent :

$A(t+\Delta t) - A(t) = A_\infty [1 - \exp(-k_{\text{obs}}(t+\Delta t) / K')] - A_\infty [1 - \exp(-k_{\text{obs}} t / K')]$

$A(t+\Delta t) - A(t) = A_\infty \exp(-k_{\text{obs}} t / K') [-\exp(-k_{\text{obs}} \Delta t / K') + 1]$

$\text{Log} (A(t+\Delta t) - A(t)) = \underbrace{\log(A_\infty) + \log [-\exp(-k_{\text{obs}} \Delta t / K') + 1]}_{\text{Ctè}} - k_{\text{obs}} t / K'$

Cette dernière expression est bien compatible avec une fonction affine de t

III5. Pour les deux expériences on observe bien une droite , leur coefficient directeur est différent , ce qui correspond à une valeur de  $k_{\text{obs}}$  différente . Ce résultat est attendu puis que  $k_{\text{obs}}$  dépend de la concentration en imidazole .

**L'hypothèse d'ordre apparent égal à 1 peut être validée .**

Détermination de  $k_{\text{obs}}$  : à partir du coefficient directeur qui s'exprime selon  $-k_{\text{obs}} / K'$

III6. Conformément à la réponse à la question III2 :  $k_{\text{obs}}$  est une fonction affine de  $[Im]$  :

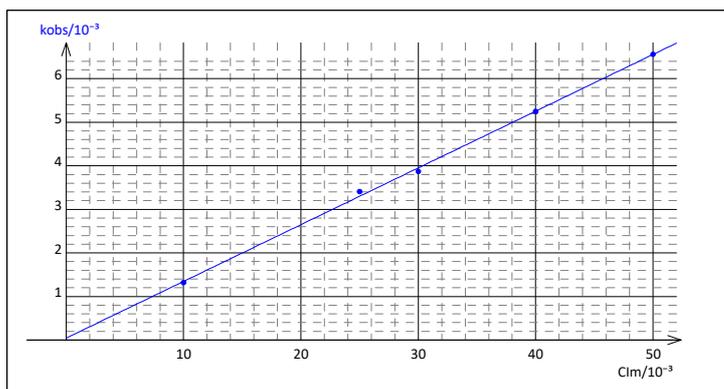
$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{cat}} [Im]_0$$

Le tracé des variations de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de  $[Im]_0$  conduit effectivement à une droite, on en déduit

$k_0$  = ordonnée à l'origine

$k_{\text{cat}}$  = coefficient directeur

Cim	kobs
0,0100	0,00132
0,0250	0,00341
0,0300	0,00387
0,0400	0,00525
0,0500	0,00656



Résultats de la modélisation :  $k_{\text{obs}} = a \text{ Cim} + b$

Ecart-type sur  $k_{\text{obs}} = 80,45 \cdot 10^{-6}$  Intervalle de confiance à 95%

$a = (130 \pm 8) \cdot 10^{-3}$   $b = (44 \pm 286) \cdot 10^{-6}$

$$k_0 = 4.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \quad k_{\text{cat}} = 0,130 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

**III7.** Soit  $v_a$  la vitesse d'apparition de  $RO^-$ , par définition  $v_a = \frac{d[RO^-]}{dt}$

D'après le mécanisme proposé :  $\frac{d[RO^-]}{dt} = v_3 - v_4$

L'application de l'AEQS au premier IR s'écrit  $0 \approx \frac{d[IR]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 + v_4$

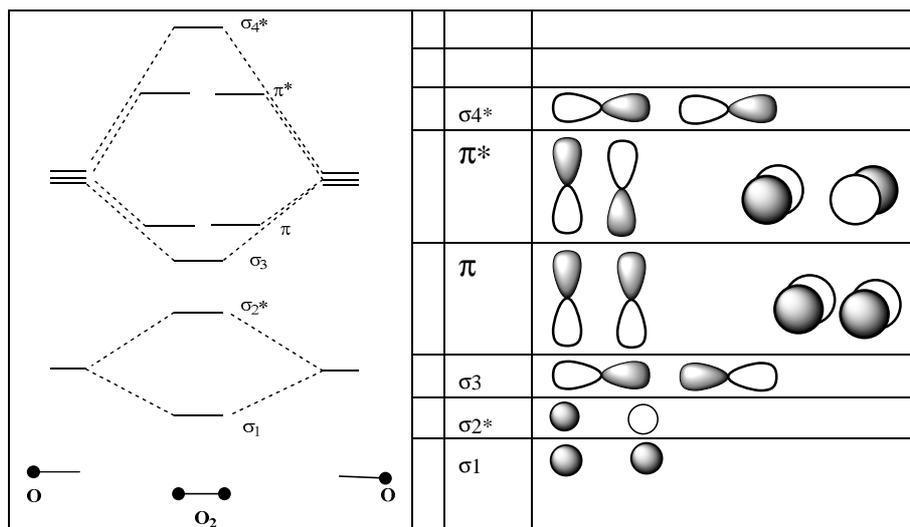
D'où  $v_a = v_1 - v_2 = k_1[Im][R'COOR] - k_2[IR]$

**Si on peut négliger la réaction inverse pour la première étape, soit  $k_2[IR] \ll k_1[Im][R'COOR]$ , on retrouve  $v_a \approx k_1[Im][R'COOR]$ , ce que l'on peut traduire selon : la première étape dans le sens direct est l'étape cinétiquement déterminante.**

Enfin, le dernier équilibre étant rapide, on peut faire l'approximation que  $v = v_a$ .

**Exercice 4 : Etude de la structure électronique du dioxyde de carbone (CCINP , PC , 2022)**IV1. Une orbitale atomique est caractérisée par 3 nombres quantiques :  $n, l, m$ 

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

IV2. Le diagramme de  $O_2$  « étiré » est analogue à celui de  $O_2$  : cf coursIV3. Pour «  $O_2$  étiré », le recouvrement entre OA est faible : le niveau des OM est proche de celui des OA dont elles sont issues .

IV4 . Les propriétés de symétrie des deux fragments sont indiquées ci-dessus :

	2s	2px	2py	2pz	$\sigma_1$	$\sigma_2^*$	$\sigma_3$	$\pi_x$	$\pi_y$	$\pi_x^*$	$\pi_y^*$	$\sigma_4^*$
$O_{xy}$	S	S	S	A	S	A	S	S	S	A	A	A
$O_{xz}$	S	S	A	S	S	S	S	S	A	S	A	S
$O_{yz}$	S	A	S	S	S	S	S	A	S	A	S	S

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

A partir du tableau précédent , les interactions possibles sont

Interaction à 3 orbitales  $2s, \sigma_1, \sigma_3$

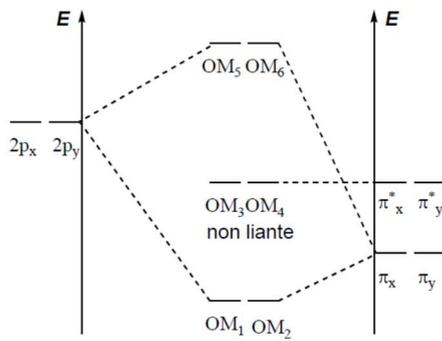
Interaction à 3 orbitales  $2pz, \sigma_2^*, \sigma_4^*$

Interaction à 2 orbitales  $2px - \pi_x$

Interaction à 2 orbitales  $2py - \pi_y$

Les orbitales  $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$  ne donnent aucune interaction , elles conduiront à 2 orbitales non liantes .

**IV5.** Les orbitales de type  $\pi$  sont celles qui sont issues d'un recouvrement latéral et les deux orbitales non liantes .



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

A partir du diagramme des OM précédent rempli avec 8 électrons, on obtient pour  $\text{CO}_2$  un indice de liaison  $i = 0,5 (4 - 0) 2$

Pour  $\text{CO}_2^+$ , on a un électron en moins mais cet électron occupait une orbitale non liante : le nombre d'électrons sur des OM liantes ou antiliantes ne change pas. On retrouve le même indice de liaison.

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

Orbitales frontalières de  $\text{CO}_2$  :

- HO : de type  $\pi^*_x$  et  $\pi^*_y$  OM non-liante
- BV : OM avec forte contribution de la  $2p_x(\text{C})$