

CORRIGE Q39 à Q48

Partie III - Propriétés des alliages platine-rhodium

Q39. Les données cristallographiques indiquent que la maille cristallographique pour Rh ou Pt pur est une maille CFC (schéma classique du cours).

Les paramètres de maille a très proches pour les deux structures permettent de calculer des rayons R qui sont de ce fait aussi être très proches. Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face ce qui donne : $a\sqrt{2} = 4 R$

A.N. : $R(\text{Rh}) = 134 \text{ pm}$; $R(\text{Pt}) = 139 \text{ pm}$

On peut calculer le rayon R_o de l'atome pouvant entrer dans le site octaédrique de la structure CFC de Pt sans déformation.

On a la relation : $R_o + R(\text{Pt}) = \frac{1}{2} a(\text{Pt})$ qui permet de calculer **$R_o = 57 \text{ pm}$** .

R_o est très inférieur à $R(\text{Rh})$ (comme attendu). Ainsi, les sites octaédriques de la structure CFC du platine sont bien trop petits pour accueillir un atome Rh (et les sites tétraédriques sont encore plus petits !).

On exclut ainsi l'hypothèse d'un alliage d'insertion : il s'agit bien d'un **alliage de substitution**.

Q40. Le diagramme *est un* fuseau déformé donc Pt et Rh sont **totalelement miscibles à l'état solide**. Les deux courbes sont le **liquidus** (courbe supérieure) et le **solidus** (courbe inférieure).

• **Domaines :** *(hors programme : liquidus $\leftrightarrow$ rosée, solidus $\leftrightarrow$ ébullition) } liq/vap.*
(ég-rosée)

Au-dessus du liquidus : domaine monophasé ; présence d'une seule phase liquide contenant Rh(l) et Pt(l), notée L par la suite

(ég-ébullition)
En-dessous du solidus : domaine monophasé ; présence d'une seule phase solide contenant Rh(s) et Pt(s), notée S par la suite

(rosée) (ébullition)
Entre le liquidus et le solidus : domaine diphasé ; présence des deux phases L et S.

• **Calcul de la variance réduite dans le fuseau central :**
= d° de liberté

Le système comportant une phase solide et une phase liquide est décrit par 6 variables intensives : T , P , les fractions molaires en phase solide x_{Pt}^{S} et x_{Rh}^{S} , les fractions molaires en phase liquide x_{Pt}^{L} et x_{Rh}^{L} .

Il existe entre ces variables 4 relations indépendantes :

- la somme des fractions molaires en phase solide est égale à 1 : $x_{\text{Pt}}^{\text{S}} + x_{\text{Rh}}^{\text{S}} = 1$

- la somme des fractions molaires en phase liquide est égale à 1 : $x_{\text{Pt}}^{\text{L}} + x_{\text{Rh}}^{\text{L}} = 1$

- l'équilibre $\text{Pt(s)} = \text{Pt(l)}$ est régi par *l'égalité des potentiels chimiques*

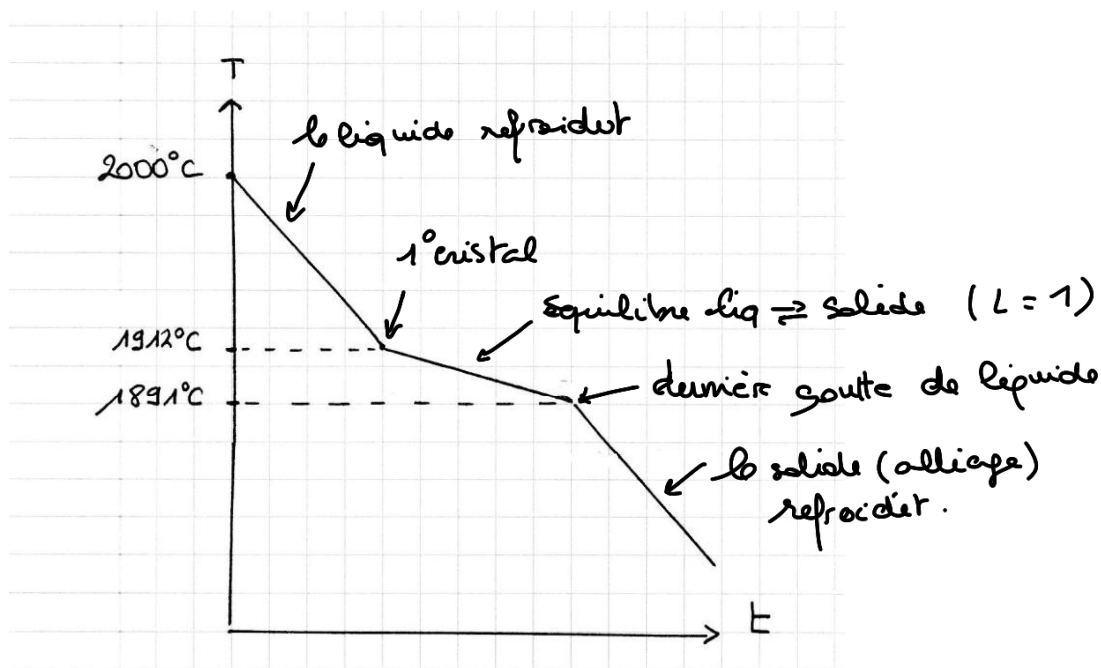
entre les 2 phases, pour le platine:
$$\mu_{\text{Pt}}^{\text{O(s)}} + RT \ln x_{\text{Pt}}^{\text{(s)}} = \mu_{\text{Pt}}^{\text{O(liq)}} + RT \ln x_{\text{Pt}}^{\text{(liq)}}$$

- l'équilibre $Rh(s) = Rh(l)$ est régi par l'égalité des potentiels chimiques entre les 2 phases, pour le rhodium :

$$\mu_{Rh}^{(s)} + RT \ln x_{Rh}^{(s)} = \mu_{Rh}^{(li)} + RT \ln x_{Rh}^{(li)}$$

Ainsi, la variance est égale à 2 ($= 6 - 4$). La variance réduite compte-tenu du fait que la pression est fixée à $p^\circ = 1$ bar donne un nombre de degrés de liberté égal à 1. Le système est ainsi monovariant. Si la température est fixée, alors la composition de chacune des phases est fixée.

Q41. Pour $w(Rh) = 0,25$: on observe trois portions de droite pour la courbe d'analyse thermique du refroidissement de $2000^\circ C$ jusqu'à la température ambiante.



Entre $2000^\circ C$ et $1912^\circ C$: le système comporte une phase liquide de composition $w_{Rh}^L = 0,25$

Entre $1912^\circ C$ et $1891^\circ C$: le système comporte deux phases, une phase liquide et une phase solide, dont les compositions varient dès que la température change. La rupture de pente à $1912^\circ C$ s'explique par le fait que la cristallisation est exothermique.

Pour $1912^\circ C$: le liquide a la composition initiale : $w_{Rh}^L = 0,25$ et le premier grain de solide a la composition obtenue par le théorème de l'horizontale (lecture sur le solidus) soit approximativement $w_{Rh}^S = 0,32$.

Pour $1891^\circ C$: la fraction de Rh en phase solide vaut : $w_{Rh}^S = 0,25$ et la dernière goutte de liquide a la composition obtenue par le théorème de l'horizontale (lecture sur le liquidus) soit approximativement $w_{Rh}^L = 0,18$.

En-dessous de 1891°C : le système comporte une phase solide de composition $w_{Rh}^s = 0,25$. On observe une rupture de pente à 1891 °C puisque le changement d'état est terminé.

Remarque : étant donné l'épaisseur du tracé de la courbe, on peut penser que les correcteurs acceptaient une réponse à plus ou moins 3°C pour les températures de rupture de pente.

Q42.

- On cherche comment évolue le quotient réactionnel Q_r lorsque la pression p varie pour en déduire le signe de $\Delta_r G$ et le sens de l'évolution spontanée du système. Toutes les autres variables intensives (T et fractions molaires) sont fixées. L'expression du quotient réactionnel est la suivante :

$$Q_r = \frac{x_{NO}^4 x_{H_2O}^6}{x_{NH_3}^4 x_{O_2}^5} \frac{p}{p^\circ}$$

On voit qu'une diminution de la pression diminue Q_r qui devient inférieur à la constante d'équilibre K° (K° reste constante car elle ne dépend que de la température).

$$\Delta_r G_{T,p} = 0 = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} \Rightarrow \Delta_r G < 0$$

L'évolution spontanée est telle que $\Delta_r G \cdot d\xi < 0 \Rightarrow d\xi > 0$

Ainsi, si on diminue la pression, le système évolue dans le sens direct.

Une pression faible est donc favorable à la combustion de l'ammoniac dans le four ①.

On retrouve la loi de modération selon laquelle si on diminue la pression, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière en phase gazeuse c'est-à-dire ici dans le sens direct ($\sum_{igaz} \nu_{igaz} = +1 > 0$).

- On calcule l'enthalpie standard de la réaction de combustion grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 6 \Delta_f H^\circ(H_2O(g)) + 4 \Delta_f H^\circ(NO(g)) - 4 \Delta_f H^\circ(NH_3(g)) - 5 \Delta_f H^\circ(O_2(g))$$

avec $\Delta_f H^\circ(O_2(g)) = 0$ car $O_2(g)$ est le corps pur simple correspondant à l'état standard de référence de l'élément O.

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -906,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est exothermique dans le sens direct, d'où l'**échauffement** du milieu lors de cette étape.

Q43. On calcule l'enthalpie standard de la réaction d'oxydation de NO(g) en NO₂(g) grâce à la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) - 2 \Delta_f H^\circ(\text{NO}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

A.N. : $\Delta_r H^\circ = -114 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La réaction est **exothermique dans le sens direct** puisque $\Delta_r H^\circ < 0$.

Une variation de température affecte la constante d'équilibre $K^\circ(T)$. D'après la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, la constante d'équilibre K° augmente quand T diminue puisque $\Delta_r H^\circ < 0$. (K° est une fonction décroissante de T).

Or l'avancement d'un équilibre est d'autant plus élevé que sa constante est grande.

Ainsi, si on veut favoriser l'oxydation de NO(g), il faut travailler à basse température (pas trop basse pour que cela ne pose pas de problèmes de cinétique).

On retrouve la loi de modération selon laquelle une diminution de température déplace la réaction dans le sens exothermique, c'est-à-dire dans le sens direct ici.

Par contre, l'énoncé ne fournit pas de données permettant d'évaluer le caractère quantitatif de l'oxydation à faible température ...

Q44. Pour un gaz parfait de quantité de matière n , la pression partielle p dans une enceinte de volume V s'écrit :

$$p = \frac{nRT}{V} = CRT$$

où C est une concentration molaire.

Reappel : Bilan de la (R) étudiée : $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$

Si la réaction présente un ordre partiel p par rapport à NO(g) et un ordre partiel q par rapport à O₂(g) alors la vitesse s'écrit : $v = k[\text{NO}]^p[\text{O}_2]^q$ où [NO] est la concentration molaire en NO(g) et [O₂] est la concentration molaire en O₂(g).

Dans la première expérience, la pression partielle initiale en O₂(g) est bien plus élevée que la pression partielle initiale en NO(g). Ainsi, on observe une **dégénérescence de l'ordre** et la vitesse peut s'écrire : $v = k_{\text{app}}[\text{NO}]^p$ avec $k_{\text{app}} = k[\text{O}_2]^q$ qui est une constante. L'exploitation des données permet alors de déterminer l'ordre partiel p par rapport à NO.

De manière symétrique, dans la seconde expérience, la pression partielle initiale en NO(g) est bien plus élevée que la pression partielle initiale en O₂(g). La vitesse peut s'écrire : $v = k_{\text{app}}'[\text{O}_2]^q$ avec $k_{\text{app}}' = k[\text{NO}]^p$ qui est une constante. L'exploitation des données permet alors de déterminer l'ordre partiel q par rapport à O₂(g).

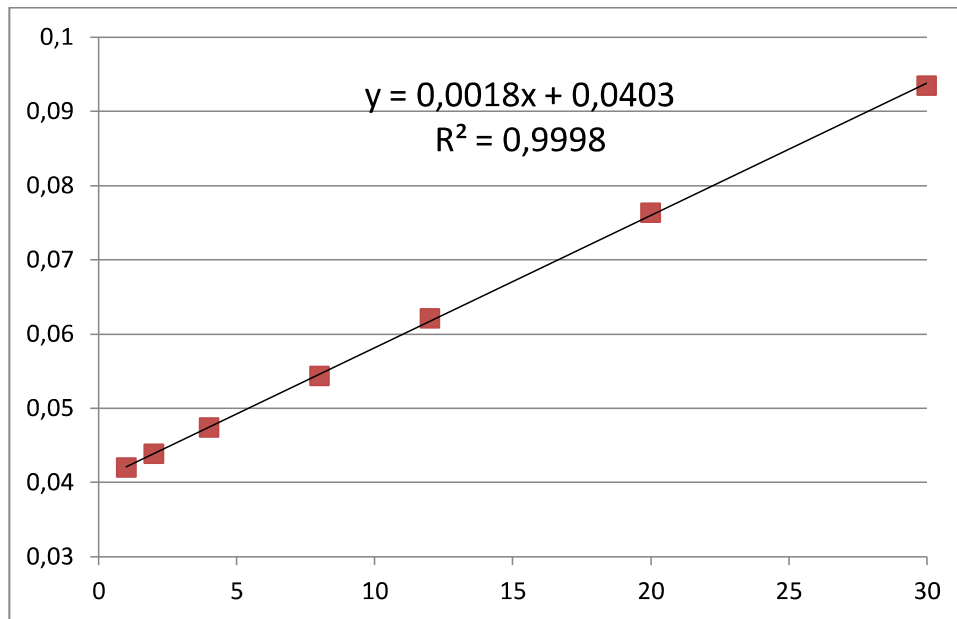
Q45. Si p = 2 alors dans le cadre de la première expérience : $v = k_{\text{app}}[\text{NO}]^2$. Par définition de la vitesse :

$$v = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt}$$

Après intégration, on trouve qu'un ordre p = 2 donne la relation suivante :

$$\frac{1}{[\text{NO}]} = \frac{1}{[\text{NO}]_0} + 2k_{\text{app}}t$$

D'après Q.44, la pression partielle en NO notée p(NO) et la concentration molaire [NO] sont proportionnelles. On trace le graphe représentant $\frac{1}{p(\text{NO})}$ en fonction du temps. Les points sont alignés (coefficient de corrélation proche de 1 pour la régression linéaire) ce qui valide l'hypothèse p = 2.



Graphe représentant $1/p(\text{NO})$ (en Pa^{-1}) en fonction du temps t (en min)

Q46. La vitesse est définie comme la vitesse d'apparition de $\text{NO}_2(\text{g})$ donc

$$v = \frac{1}{2} \frac{d_{\text{NO}_2}}{dt} = v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$$

L'équilibre est rapide donc $v_1 = v_{-1}$ soit $k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$

Finalement :

$$v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{O}_2][\text{NO}]^2$$

On retrouve bien $p = 2$ et $q = 1$.

Q47. Dans le réacteur ③, en régime permanent stationnaire, on peut écrire le bilan suivant (équation de Damköhler).

$$\left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt}\right)_E + \left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt}\right)_R + \left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt}\right)_S = 0$$

où l'indice E correspond à ce qui entre, l'indice R correspond à ce qui réagit, l'indice S correspond à ce que l'on trouve à la sortie.

D est le débit volumique, il est constant donc :

$$\left(\frac{dn_{\text{NO}}}{dt}\right)_E = D[\text{NO}]_E$$

et

$$\left(\frac{dn_{NO}}{dt}\right)_s = -D[NO]_s$$

Par ailleurs, par définition de la vitesse volumique :

$$v_1 = -\frac{1}{2V}\left(\frac{dn_{NO}}{dt}\right)_R$$

On obtient donc :

$$D[NO]_E - 2Vv_1 - D[NO]_S = 0$$

* (Voir remarque ci-dessous).

soit

$$v_1 = \frac{D([NO]_E - [NO]_S)}{2V} = \frac{D(p(NO)_{entrée} - p(NO)_{sortie})}{2RTV}$$

Q48.

$$p(NO)_{sortie} = \frac{p(NO)_{entrée}}{2}$$

donc

$$v_1 = \frac{Dp(NO)_{entrée}}{4RTV}$$

A.N :

$$D = 50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} ; p(NO)_{entrée} = 10^5 \text{ Pa} ; T = 373 \text{ K} ; R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$V = 10^{-1} \text{ m}^3$$

$$\text{donc } v_1 = 4 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$$

Remarque : on peut rédiger + rapidement pour obtenir cette équation

Dans la boîte : $D \cdot [NO]_E + V \cdot r_{NO} - D \cdot [NO]_S = 0$

$$r_{NO} = \frac{d[NO]}{dt} \quad \text{ou} \quad v_1 = -\frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt}$$

$$\Rightarrow r_{NO} = -2v_1$$

$$\Rightarrow D \cdot [NO]_E - 2 \cdot V \cdot v_1 - D \cdot [NO]_S = 0$$