

Ex 1 : CCINP 2025

1. La réaction (1)
- $P_4(g) + 5 O_2(g) = 2 P_2O_5(g)$

Influence de la pression : influence sur le quotient de réaction $Q = \frac{P(P_2O_5)^2 P^{\circ 4}}{P(P_4) P(O_2)^5} = \frac{n(P_2O_5)^2 P^{\circ 4} n_{tot,g}^4}{n(P_4) n(O_2)^5 P^4}$

Ainsi, si $P \uparrow$ alors $Q \downarrow$. En partant d'un état initial à l'équilibre, cela implique $Q_F < Q_I = K_I = K_F \Rightarrow \Delta rG_F < 0$ puisque $\Delta rG_F = RT \ln Q_F / K_F$. Or le principe d'évolution stipule $\Delta rG d\xi \leq 0 \Rightarrow d\xi > 0$: évolution dans le sens direct. Il vaut mieux **travailler à haute P du point de vue thermodynamique**.

Influence de la température : influence sur K, or $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta rH^\circ}{RT^2} \ll 0 \Rightarrow$

Ainsi si $T \uparrow$ alors $K \downarrow$. En partant d'un état initial à l'équilibre, cela implique $K_F < K_I = Q_I = Q_F \Rightarrow \Delta rG_F > 0 \Rightarrow d\xi < 0$: évolution dans le sens indirect. Il vaut mieux **travailler à basse T du point de vue thermodynamique**.

2. Du point de vue cinétique, il vaut mieux une P et une T élevée. Donc les industriels ont choisi une **P élevée P=2bar** et une **température de compromis cinétique/thermodynamique** de $T=1700K$ (nécessairement assez grande pour avoir les espèces en phase gazeuse, sous P° $T_{eb}(P_4) = 555 K$, $T_{eb}(P_2O_5)=633K$).

3.

	$P_4(g)$	+	$5 O_2(g)$	=	$2 P_2O_5(g)$
Entrée	$F_e(P_4(g))$		$F_e(O_2(g))$		0
Sortie	$F_e(P_4(g)) - \xi$		$F_e(O_2(g)) - 5\xi$		2ξ
Sortie	$F_e(P_4(g))(1-X_S) = F_S(P_4(g))$		$F_e(O_2(g)) - 5 F_e(P_4(g))X_S$		$2 F_e(P_4(g))X_S$

On a donc $\xi = F_e(P_4(g))X_S$

4. Bilan de matière sur
- P_4
- : {Entrée} + {Production} = {sortie} + {Accumulation}

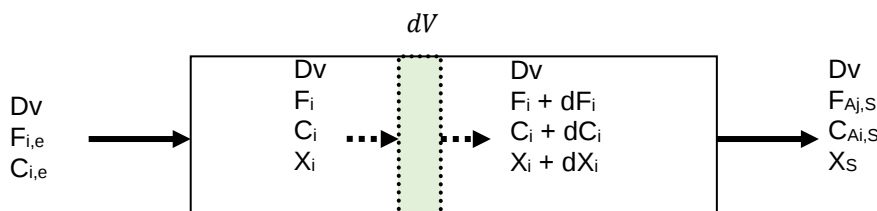
$F_e(P_4) - 1Vv = F_S(P_4) + 0$ car on est en régime stationnaire

5. Or
- $v = v_{réacteur} = v_S = k[P_4] = k \frac{F_S(P_4)}{Q_{v,S}} = k \frac{F_e(P_4)(1-X_S)}{Q_{v,S}}$

Et $F_e(P_4) - 1Vv = F_S(P_4) = F_e(P_4)(1-X_S) \Rightarrow V = \frac{F_e(P_4)X_S}{v} = \frac{F_e(P_4)X_S}{k \frac{F_e(P_4)(1-X_S)}{Q_{v,S}}} = Q_{v,S} \frac{X_S}{k(1-X_S)} = V$

AN : $V = 140 \frac{0.999}{50(1-0.999)} = 2.80 \times 10^3 L = 2.80 m^3$

6. Le fait de doubler le volume du réacteur ne fait qu'augmenter le taux de conversion de façon négligeable : il est donc **inutile de chercher à prendre un réacteur trop volumineux**. $\Rightarrow$ mieux vaut utiliser un réacteur piston.
7. On considère une tranche de fluide de volume dV , dont la concentration serait parfaitement uniforme et on fait un BM sur P_4 :



$$F_i(P_4) - v \times dV = F_i(P_4) + dF_i(P_4) \Rightarrow -v \times dV = dF_i(P_4) \Rightarrow k \frac{F_e(P_4)(1-X_i)}{Q_{v,S}} \times dV = F_e(P_4) dX_i$$

$$\text{Alors } V_{RP} = \frac{Qv}{k} \int_0^{X_S} \frac{dX}{1-X} = -\frac{Qv}{k} \ln(1-X_S) = V_{RP}$$

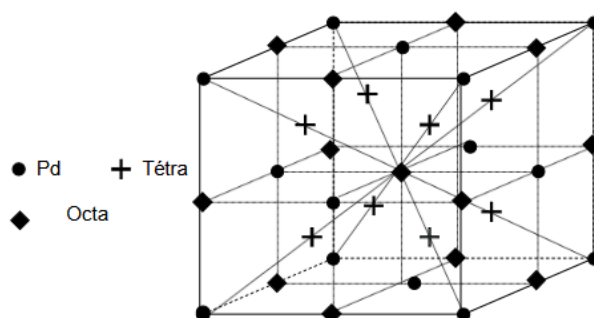
$$V_{RP} = -\frac{140}{50} \ln(1-0.999) = 19.3 L$$

Le volume du RP serait 145 fois plus petit que celui du RPAC !!!

$\Rightarrow$ mieux vaut utiliser un réacteur piston.

Ex 2 : agreg physique 2016

8.



9. Pour une maille cubique à faces centrées la coordonnée, c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins, est de **12**.

10. Z étant le nombre de motif par maille, $\rho = \frac{ZM}{Na \times a^3}$

Or $Z=8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

Et il y a tangence sur le $\frac{1}{2}$ diagonale d'une face donc $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 2R \Rightarrow a = 2\sqrt{2}R(Pd) = 387 \text{ pm} = 387 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

Alors $\rho = \frac{4 \times 106.4 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23} \times (387 \times 10^{-12})^3} = \mathbf{1.21 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3 = 12.1 \text{ T/m}^3 = \rho}$ ($\Rightarrow d=12.1$)

11. Les sites interstitiels sont les sites octaédriques et tétraédriques.

Sites T : Il y a 8 sites tétraédriques situés au quart des diagonales de la maille : au centre des $8^{\text{ème}}$ de cube d'arête $a/2$

Sites O : et $4=1 \times 1 + 12 \times 1/4$ sites octaédriques situés au centre de la maille et au milieu des arêtes.

12. Site O : Contact : $\frac{1}{2}$ arête $\Rightarrow r_O + R(Pd) = a/2$ or $a = 2\sqrt{2}R$ alors $r_O = R(Pd)(\sqrt{2} - 1) = 56.7 \text{ pm}$

Site T : Contact : $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale du cube

$\Rightarrow r_T + R(Pd) = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ or $a = 2\sqrt{2}R$ alors $r_T = R(Pd)\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) = 30.1 \text{ pm}$

13. Le rayon de l'ion hydrure est de 37 pm. En déduire la formule limite de type Pd_nH du composé d'insertion. Si on suppose que la maille ne se déforme pas, l'**hydrogène ne peut s'insérer que dans les sites octaédriques** puisque $r_T < r_H < r_O$. La formule limite sera donc **PdH** car il y a 4 atomes de Pd et 4 sites octaédriques par maille : Pd_4H_4 .

14. Par atome de Pd, on insère 1 H soit soit $\frac{1}{2}$ H_2 . Or $m(H_2) = n(H_2) \times M(H_2) = \frac{1}{2} n(H) \times M(H_2) = n(H)M(H)$

Et $\frac{m(H_2)}{m(Pd)} = \frac{n(H)M(H)}{n(Pd)M(Pd)} = \frac{M(H)}{M(Pd)} = 9.40 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg} = 9.40 \text{ g/kg}$

15. $C_{vm}(Pd) = \frac{m(H_2)}{V(Pd)} = \frac{m(H_2)}{\frac{m(Pd)}{\rho(Pd)}} = \rho(Pd) \times \frac{M(H)}{M(Pd)} = 0.114 \text{ T.m}^{-3} = 114 \text{ kg.m}^{-3}$

$C_{vm}(H_2(g)) = \frac{m(H_2)}{V(H_2)} = \frac{n(H_2)M(H_2)}{V(H_2)} = \frac{P \times M(H_2)}{RT} = \frac{10^5 \times 2 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298} = 80.7 \text{ g.m}^{-3} = 0.0807 \text{ kg.m}^{-3}$

$\Rightarrow$ On stocke environ 1400 fois plus de H_2 dans 1 m^3 d'hydrure !!!

Ex 3 : ENS Lyon 2019

16. $\tau = V/D_S$.

17. Pour la réaction d'équation abrégée $BB + ClO^- \rightarrow P$, bilan dans le réacteur ouvert, en régime permanent :

{Entrée} + {Production} = {sortie} + {Accumulation}

$F_e - 1Vv = F_s + 0$ car on est en régime stationnaire

$C_e D_s - 1Vv = C_{s,perm} D_s$ Or $D_s = 2D_e$

Alors $\frac{c_e D_s}{2} - Vv = C_{s,perm} D_s$ soit $v = \frac{c_e D_s}{2V} - C_{s,perm} \frac{D_s}{V} \Rightarrow v = \frac{c_e - 2C_{s,perm}}{2\tau}$

18. On applique la loi de Beer-Lambert mais $\bullet \bullet \bullet$ à la dilution !!!

$A_0 = \epsilon \ell \frac{c_e}{2}$ et $A_{perm} = \epsilon \ell C_{s,perm}$ $\Rightarrow c_e = 2 \frac{A_0}{\epsilon \ell}$ et $C_{s,perm} = \frac{A_{perm}}{\epsilon \ell}$

19. Alors $v = \frac{2A_0 - 2A_{perm}}{\epsilon \ell \times 2\tau} = \frac{A_0 - A_{perm}}{\epsilon \ell \times \tau}$

20. Les données de la figure 4 montrent que ClO^- est en très large excès sur le colorant, donc sa concentration dans le réacteur est pratiquement égale à la moitié de la moitié de la concentration d'entrée (facteur $\frac{1}{2}$ simplement dû à la dilution de la solution d'eau de Javel par le même volume de la solution de colorant).

21. On suppose un ordre 0, alors $v = k_{app} = \frac{A_0 - A_{perm}}{\epsilon \ell \times \tau}$

Et $A_{perm} = A_0 - k_{app} \epsilon \ell \times \tau = A_0 - k' \times \tau$, avec $k' = k_{app} \epsilon \ell$

22. On suppose un ordre 1, alors $v = k_{app} C_{s,perm} = k_{app} \frac{A_{perm}}{\epsilon \ell} = \frac{A_0 - A_{perm}}{\epsilon \ell \times \tau}$

Et $A_0 = A_{perm} \times (1 + k_{app} \tau)$, soit $\frac{A_0}{A_{perm}} = 1 + k_{app} \tau$

23. Le modèle de l'ordre 1 (figure 6) montre un bien meilleur accord avec l'expérience que celui de l'ordre 0 (figure 5), donc $\alpha = 1$. k_{app} est le coefficient directeur de la droite de régression : $k_{app} \approx 2,83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

24. On mesure de la même façon k_{app} pour différentes concentrations $[ClO^-]_e$: la réaction est d'ordre 1 par rapport à cet ion si k_{app} est proportionnel à $[ClO^-]_e$.

En effet $v = k[\text{colorant}]^a [ClO^-]^\beta \approx k[\text{colorant}]^a [ClO^-]_{0,\text{réacteur}}^\beta = k_{app} [\text{colorant}]^a$, avec $k_{app} = k[ClO^-]_{0,\text{réacteur}}^\beta$

Or d'après 20. $[ClO^-]_{0,\text{réacteur}} = [ClO^-]_e/2$ donc $k_{app} = k \frac{[ClO^-]_e^\beta}{2^\beta}$.

Si $\beta=1$ alors $k_{app} = k \frac{[ClO^-]_e}{2}$

D'une manière générale on peut aussi tracer $\ln(k_{app}) = f\left(\ln\left(\frac{[ClO^-]_e}{2}\right)\right)$ car $\ln(k_{app}) = \ln(k) + \beta \ln\left(\frac{[ClO^-]_e}{2}\right)$

On trouvera β = pente et $\ln(k) = \text{oo}$