

C.V. Autre manifestation du caractère réducteur puissant de CO, en phase homogène gazeuse.

C.V.1. Ecrire l'équation de la réaction associée à la réduction en phase homogène gazeuse du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> en monoxyde d'azote NO par le monoxyde de carbone. Justifier son caractère spontané.

On s'intéresse à la cinétique de cette réaction ; on constate expérimentalement pour une étude à T fixée :

- l'apparition puis la disparition de trioxyde d'azote NO<sub>3</sub> (mesures spectroscopiques),
- la vitesse de la réaction est indépendante de la pression partielle en monoxyde de carbone,
- le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la pression partielle en dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>.

C.V.2. Etablir la loi de vitesse de cette réaction.

C.V.3. En déduire un mécanisme simple pour cette réaction.

### **Partie D : CO, un excellent ligand. Etude de quelques complexes**

Ses riches propriétés de ligand font du monoxyde de carbone un poison pour l'homme, un composé très utile et intéressant dans nombre de procédés industriels comme l'hydroformylation ou le procédé oxo.

Cette partie propose d'aborder certains de ces aspects et leurs implications.

#### ***D.I. Les premiers complexes métal-carbonyle, quelques aspects historiques***

Le carbonate de sodium est fabriqué par le procédé SOLVAY. A la toute fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, une industrie chimique utilise NaCl, CO<sub>2</sub> (obtenu in situ par combustion de coke), H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> comme réactifs ainsi que le nickel comme réacteur de fabrication, mais constate que ce dernier se corrode. En 1890, cette industrie fait appel à Ludwig MOND pour résoudre ce problème de corrosion et ce dernier découvre la présence de traces de CO auquel le nickel est très sensible. Il isole alors le premier complexe métal-carbonyle : Ni(CO)<sub>4</sub>, liquide jaune pâle volatil et qui se décompose en nickel et monoxyde de carbone par chauffage. MOND découvre ensuite que le cobalt est également attaqué par CO (mais à haute pression) et isole Fe(CO)<sub>5</sub> en 1891 (indépendamment de M. BERTHELOT qui l'isole également la même année).

D.I.1. Proposer une équation (ou un petit nombre d'équations) résumant le procédé SOLVAY.

D.I.2. Quel inconvénient dû à la présence de NaCl est *a priori* évité par l'utilisation d'un réacteur en nickel ?

D.I.3. Quelle est l'origine probable de la présence des traces de CO ?

D.I.4. Comment justifier simplement la stoechiométrie observée pour ce complexe Ni(CO)<sub>4</sub> ?

D.I.5. Proposer une explication à la très forte toxicité de Ni(CO)<sub>4</sub>.

D.I.6. Grâce à ses découvertes, MOND a pu résoudre un autre problème industriel : la purification du minerai de nickel contenant du cobalt. Indiquer le principe de cette méthode de purification, encore utilisée aujourd'hui.

## ***D.II. étude de l'interaction métal-ligand CO***

Dans un premier temps, on cherche à décrire cette interaction au moyen de différents modèles.

D.II.1. Que peut-on dire de la nature de la liaison Carbone-Métal dans les complexes des métaux de transition usuels ?

On rappelle qu'une évaluation simple du pourcentage d'ionicité d'une liaison AB s'obtient par le calcul de  $1 - \exp((EN_A - EN_B)^2/4)$ .

D.II.2. Un premier modèle utilisé pour expliquer certaines propriétés des complexes des métaux de transition est la théorie du champ cristallin.

D.II.2.a. Quels sont les auteurs de ce modèle ?

D.II.2.b. Résumer en quelques lignes cette théorie.

D.II.2.c. Que désigne-t-on par « série spectrochimique » et quelle(s) information(s) principale(s) donne cette série ?

D.II.2.d. Que savez-vous du classement du ligand CO dans cette série ?

D.II.3. Un deuxième modèle utilisé pour l'étude de ces complexes est la théorie du champ de ligands.

D.II.3.a. En quoi ce modèle est-il plus pertinent que le précédent pour étudier l'interaction métal-CO ?

D.II.3.b. Résumer en quelques lignes cette théorie.

D.II.3.c. Représenter les orbitales atomiques d d'un métal de transition.

D.II.3.d. En considérant les interactions orbitales majoritaires (on pourra utiliser les résultats de la partie A.II) *ad hoc*, expliquer par des schémas simples la nature de la liaison métal-carbonyle. Comment nomme-t-on usuellement les types d'interactions obtenues (en rapport avec la symétrie et les transferts électroniques) ?

D.II.4. La liaison métal-carbonyle peut également être schématisée au moyen de la théorie de la mésomérie : montrer la correspondance entre cette schématisation et le modèle précédent.

On s'intéresse à présent à quelques conséquences de notre étude précédente.

D.II.5. Le ligand CO présente-t-il *a priori* une affinité marquée pour les métaux riches en électrons ou pour les métaux pauvres en électrons ? Justifier. Le nickel répond-il à ce critère ?



D.II.6. Indiquer pourquoi la mesure de nombres d'onde correspondant à la vibration d'élongation des liaisons CO par spectroscopie IR est une méthode particulièrement adaptée à l'étude de la nature de l'interaction métal-carbonyle.

Des résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau I ci-après :

composé	COCl <sub>2</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>
$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	1828	2013 et 2034	2082 ; 2019 ; 1829

D.II.7. Justifier l'écart observé entre ces valeurs et celle correspondant au monoxyde de carbone (partie A.IV). Quelle particularité structurale concernant Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> est mise en évidence par ces résultats ?

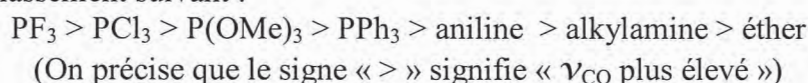
Des résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau II ci-après :

Complexe	Mn(CO) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Cr(CO) <sub>6</sub>	V(CO) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Ti(CO) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
$\nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$	2090	2000	1860	1748

D.II.8. Pourquoi est-il légitime de comparer les valeurs du tableau II ?

D.II.9. Justifier l'évolution observée.

Des mesures sont effectuées après le remplacement d'un ligand CO par un ligand L ; les tendances générales (observées pour différents complexes et différents modes de vibration) conduisent au classement suivant :



D.II.10. Justifier l'évolution observée.

D.II.11. Une autre méthode d'étude de cette interaction métal-carbonyle repose sur la détermination de longueurs de liaisons dans les cristaux de complexes. Est-il plus pertinent d'étudier la longueur de la liaison MC ou celle de la liaison CO ? Justifier.

### ***D.III. CO un produit de base de l'industrie chimique.***

CO est un réactif pour de nombreuses synthèses de produits de base de l'industrie chimique : le méthanol, l'acide acétique, certains aldéhydes ... Nous allons étudier quelques aspects de deux synthèses à très haut tonnage (plusieurs millions de tonnes par an).

D.III.1. Quelques aspects de la synthèse de l'acide acétique

D.III.1.a. Le méthanol, réactif nécessaire à ce procédé, est lui-même obtenu à partir de monoxyde de carbone : quelle est l'équation-bilan de la réaction de synthèse du méthanol?

Le procédé industriel de cette synthèse de l'acide acétique a été mis au point en 1971 ; il consiste en la carbonylation du méthanol en présence d'un catalyseur à base de rhodium (en présence d'un promoteur iodé). Une étude cinétique montre que la réaction est d'ordre 1 par

rapport au composé de rhodium introduit, d'ordre 1 par rapport au promoteur iodé, d'ordre 0 par rapport au méthanol et d'ordre 0 par rapport au monoxyde de carbone. Il y a présence d'eau dans le milieu.

D.III.1.b. Quel nom donne-t-on à ce procédé ?

D.III.1.c. Donner l'équation associée à la réaction.

D.III.1.d. Industriellement, on effectue la réaction à 180-190°C et sous une pression totale de 35 bars. Justifier ces choix industriels.

D.III.1.e. Représenter le cycle catalytique principal de la carbonylation du méthanol en considérant que la première étape fait intervenir le complexe  $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$  et l'iodométhane et que le produit formé avant hydrolyse est l'iodure d'éthanoyle.

D.III.1.f. Nommer précisément les différentes étapes de ce cycle.

D.III.1.g. Indiquer quelle est l'étape cinétiquement déterminante.

D.III.1.h. Préciser le(s) rôle(s) du promoteur iodé.

D.III.1.i. Il y a présence d'eau dans le milieu (classiquement de l'ordre de 10% en masse) : dans quel(s) but(s) ?

D.III.1.j. Indiquer succinctement comment le produit est extrait et comment le catalyseur de rhodium est récupéré.

D.III.1.k. la réaction est très sélective par rapport au méthanol (taux de 99%) mais moins par rapport au monoxyde de carbone (taux de 90%) : quelle réaction parasite, également catalysée par le rhodium, peut-on envisager pour expliquer ce phénomène ?

D.III.1.l. Le mélange réactionnel est très corrosif, ce qui pose des difficultés industrielles. Quelles espèces sont les principales responsables de ce caractère corrosif ?

*NB : Un nouveau procédé commercial (développé par la BP Chemicals) utilise un catalyseur à base d'iridium en remplacement de  $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$  : le complexe  $\text{IrI}_2(\text{CO})_2^-$ . La réaction est alors plus rapide.*

D.III.2. Quelques aspects de sélectivité dans la synthèse du butanal (hydroformylation du propène)

Les réactifs de cette synthèse sont le propène, le dihydrogène et le monoxyde de carbone. Les catalyseurs usuellement utilisés sont à base de cobalt,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  et  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ , ou de rhodium comme  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ . Le butanal (noté  $\text{P}_1$ ) est principalement obtenu mais de nombreux sous-produits sont également présents (notamment un régioisomère du butanal, noté  $\text{P}_2$ ).

D.III.2.a. Donner l'équation-bilan principale de cette synthèse.

D.III.2.b. Donner la formule de  $\text{P}_2$ .



D.III.2.c. Nommer l'étape du mécanisme responsable de la formation de deux régioisomères différents (qui conduiront finalement à P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>).

D.III.2.d. Indiquer la formule d'autres sous-produits usuellement observés, en nommant les réactions parasites qui expliquent leur formation.

D.III.2.e. Une réaction parasite, sans conséquence ici, doit être envisagée si le but-1-ène (par exemple) est utilisé à la place du propène : quelle est cette réaction ?

D.III.2.f. Pourquoi est-ce P<sub>1</sub> (et non P<sub>2</sub>) qui est souhaité ?

Dans la suite du sujet, nous ne nous intéresserons plus qu'aux proportions entre P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>. La régiosélectivité observée peut-être expliquée (en première approximation) par une différence de charge entre les deux atomes de carbone de la fonction alcène du propène.

D.III.2.g. Quel nom donne-t-on à l'effet électronique attribué au groupe -CH<sub>3</sub> porté ici par la liaison C=C ? Présenter cet effet.

On se propose d'utiliser la théorie dite « HÜCKEL simple » pour modéliser cet effet.

D.III.2.h. De quand date la « *HÜCKEL molecular orbital method* » (proposée par Erich HÜCKEL) ?

D.III.2.i. Nommer et définir les paramètres  $\alpha_i$ ,  $\beta_{ij}$  et  $S_{ij}$  utilisés dans le calcul des OM par une méthode CLOA. Que peut-on dire concernant les signes de ces paramètres ?

D.III.2.j. Rappeler les hypothèses simplificatrices utilisées dans l'approche « HÜCKEL simple » concernant les paramètres  $\alpha_i$ ,  $\beta_{ij}$  et  $S_{ij}$ .

D.III.2.k. Indiquer en quoi ces hypothèses conduisent à un paradoxe. Pourquoi s'en accommode-t-on ?

D.III.2.l. En théorie « HÜCKEL simple », le groupe méthyle peut être modélisé de deux façons différentes. En général, on utilise le modèle « hétéroatomique » dans lequel il est représenté comme un hétéroatome à deux électrons (les paramètres sont alors  $\alpha_{Me} = \alpha + 2\beta$  et  $\beta_{CMe} = 0,7\beta$ ).

D.III.2.l.i. Quel autre modèle, moins satisfaisant mais conduisant à des calculs plus simples, est également utilisable ?

D.III.2.l.ii. Justifier le principe d'un modèle « hétéroatomique », c'est-à-dire expliquer pourquoi le groupe -CH<sub>3</sub> peut se conjuguer avec un système pi.

D.III.2.l.iii. Quels sont alors les deux effets électroniques du groupe méthyle résultant de cette modélisation « hétéroatomique » ?

D.III.2.m. Etude du propène

D.III.2.m.i. Ecrire le déterminant séculaire correspondant au propène.

D.III.2.m.ii. Donner l'équation polynomiale permettant d'accéder aux valeurs propres de ce déterminant (aucune résolution numérique n'est attendue dans cette question).

Les valeurs propres ( $E_i$ ) et vecteurs propres ( $OM_i$ ) de ce déterminant sont indiqués ci-après (l'indice 3 de  $OA_3$  désignant le méthyle) :

$$\begin{array}{ll} E_1 = \alpha + 2,268\beta & OM_1 = 0,1558 (OA_1) + 0,3534 (OA_2) + 0,9224 (OA_3) \\ E_2 = \alpha + 0,814\beta & OM_2 = 0,7265 (OA_1) + 0,5917 (OA_2) - 0,3494 (OA_3) \\ E_3 = \alpha - 1,083\beta & OM_3 = 0,6693 (OA_1) - 0,7246 (OA_2) + 0,1645 (OA_3) \end{array}$$

D.III.2.m.iii. En déduire les charges portées par chacun des atomes.

D.III.2.m.iv. Montrer que ces charges illustrent bien les deux effets électroniques du groupe méthyle résultant de cette modélisation « hétéroatomique ». On pourra s'aider de formules mésomères.

D.III.2.n. Justifier la régiosélectivité observée dans le cas de l'hydroformylation du propène.

D.III.2.o. On peut également améliorer la régiosélectivité de cette réaction en « jouant » sur la nature du complexe.

D.III.2.o.i. En supposant toujours un « contrôle de charges » et en considérant l'étape du mécanisme responsable de la régiosélectivité, indiquer la démarche à suivre.

D.III.2.o.ii. Ainsi, le remplacement de  $HCo(CO)_4$  par  $HCo(CO)_3(PBu_3)$  permet d'augmenter sensiblement la régiosélectivité. Justifier.

D.III.2.o.iii. La régiosélectivité est encore augmentée (supérieure à 90%) par l'utilisation du complexe précurseur à base de rhodium :  $HRh(CO)(PPh_3)_3$ . Proposer une explication.

D.III.2.o.iv. Néanmoins, on ne peut pas indéfiniment augmenter la régiosélectivité de cette réaction en « jouant » sur la nature du complexe (via le choix du métal et des ligands) et le recours à  $HCo(CO)_3(PBu_3)$  ou  $HRh(CO)(PPh_3)_3$  présente des inconvénients par rapport à  $HCo(CO)_4$ . Quels sont ces inconvénients ?

D.III.2.p. Un paramètre sur lequel on peut agir pour améliorer la régiosélectivité est la pression partielle en monoxyde de carbone : les valeurs usuelles varient autour de 50 à 200 P° et une valeur élevée favorise la formation de  $P_1$  vis-à-vis de  $P_2$ .

D.III.2.p.i. Quels autres avantages voyez-vous à l'utilisation d'une pression partielle en monoxyde de carbone élevée ?

D.III.2.p.ii. Quel est l'inconvénient à utiliser une pression partielle en monoxyde de carbone élevée ?



## Partie E : adsorption de CO à la surface d'un solide

### E.I. Quelques concepts de base :

E.I.1. En 1881, KAYSER introduit la notion d'adsorption pour la différencier de celle d'absorption. Expliciter la différence entre ces deux phénomènes.

E.I.2. Expliciter succinctement les différences entre les phénomènes de « chimisorption » et de « physisorption ».

E.I.3. Citer les différents types de chimisorption envisageables pour une molécule CO à la surface d'un solide.

### E.II. applications importantes reposant sur l'adsorption de monoxyde de carbone sur un métal de transition :

E.II.1. Citer un exemple de procédé industriel reposant sur l'adsorption d'un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène sur du fer. On précisera le(s) type(s) de molécule(s) formée(s) au cours de la synthèse.

E.II.2. Dans le domaine de la dépollution, une application pratique et répandue repose sur l'adsorption de monoxyde de carbone sur des métaux de transition (typiquement trois d'entre eux) déposés sur une alumine de grande surface spécifique modifiée par des oxydes de lanthane et d'alcalino-terreux.

E.II.2.a. Quelle est cette application ?

E.II.2.b. Ecrire l'équation d'une réaction impliquant CO et favorisée par cette application.

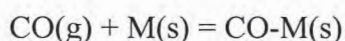
E.II.2.c. Citer les trois métaux de transition les plus utilisés dans cette application.

E.II.2.d. Donner un ordre de grandeur de la surface spécifique de l'alumine utilisée.

E.II.3. Le Prix Nobel de Chimie a été attribué à Gerhard ERTL en 2007. Pour quels travaux, en rapport avec ce sujet, ce Prix a-t-il été attribué ?

### E.III. Aspects thermodynamiques de l'adsorption de CO à la surface d'un solide

On étudie l'équilibre dynamique entre le monoxyde de carbone gazeux non adsorbé et le monoxyde de carbone adsorbé à la surface d'un solide (noté M) modélisé par :



Les constantes de vitesse sont notées  $k_a$  dans le sens de l'absorption et  $k_d$  dans le sens de la désorption. On appelle  $\theta$  le pourcentage de sites occupés et on définit la vitesse d'absorption par  $V = d\theta / dt$ .

E.III.1. De combien de phases et de combien de constituants physico-chimiques le système thermodynamique étudié est-il constitué ?

E.III.2. Quelle est la variance d'un tel système à l'équilibre thermodynamique ?

E.III.3. En déduire que l'étude thermodynamique de l'équilibre de ce système peut-être réalisée expérimentalement à partir du tracé d'une courbe isotherme d'adsorption (également appelée « isotherme »). On indiquera la signification de cette appellation.

E.III.4. Nommer et donner la signification de deux autres courbes permettant également de réaliser cette étude.

E.III.5. Qui a proposé le modèle d'isotherme d'adsorption le plus simple ? Préciser une date approximative.

E.III.6. Indiquer précisément les hypothèses de ce modèle ?

E.III.7. Dans le cadre de ces hypothèses, démontrer qu'à l'équilibre, à T fixée et sous la pression P, le rapport :  $\theta / (1 - \theta)P$  est une constante qu'on notera K et dont on donnera l'expression et la signification.

E.III.8. En déduire l'expression de  $\theta$  en fonction de K et P.

E.III.9. On suit expérimentalement l'adsorption de CO sur du charbon à la température de 273 K et sous différentes pressions. Les données sont regroupées dans le tableau I ci-après :

V/cm <sup>3</sup>	20,4	37,2	51,0	56,8	73,8	83,2	92,2
P/bar	0,133	0,267	0,400	0,533	0,667	0,800	0,933

Le volume V indiqué est le volume de gaz CO adsorbé, il est « corrigé » à 1,013 bar.

E.III.9.a. Soit  $V_{inf}$  la valeur de V correspondant à la couverture totale de la surface de charbon. Donner le lien existant entre V,  $V_{inf}$  et  $\theta$ .

E.III.9.b. Utiliser ce lien pour exploiter les données expérimentales.

On note  $\Delta_{ad}H^\circ$  l'enthalpie standard d'adsorption à une valeur de  $\theta$  fixée.

E.III.10. Quel nom donne-t-on à cette enthalpie standard d'adsorption ?

E.III.11. Pour le même échantillon que précédemment, on mesure expérimentalement la pression de CO nécessaire pour obtenir un volume de CO adsorbé égal à 20,0 cm<sup>3</sup> (« corrigé » à 1,013 bar et T = 273 K) à différentes températures. Les données sont regroupées dans le tableau II ci-après :

T/K	200	210	220	230	240	250
P/bar	0,0400	0,0495	0,0603	0,0720	0,0847	0,0985

E.III.11.a. Utiliser ces données expérimentales pour déterminer la valeur de  $\Delta_{ad}H^\circ$  pour cette valeur de  $\theta$ .

E.III.11.b. En déduire la valeur de l'entropie standard d'adsorption à cette valeur de  $\theta$ , notée  $\Delta_{ad}S^\circ$ .



E.III.12. Dans certains cas, pour l'adsorption de CO sur palladium par exemple, la valeur absolue de  $\Delta_{ad}H^\circ$  diminue lorsque  $\theta$  augmente. Qu'est ce que cela signifie ? Quelle(s) hypothèse(s) du modèle utilisé dans le sujet jusqu'ici est(ont) alors susceptible(s) d'être mise(s) en défaut ?

Pour tenir compte de cette variation de  $\Delta_{ad}H^\circ$  avec  $\theta$ , d'autres modèles peuvent être utilisés : l'isotherme de TEMKIN, d'équation  $\theta = \alpha \text{Ln}(\beta.P)$  où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes, ou l'isotherme de FREUNDLICH, d'équation  $\theta = a P^{1/b}$  où  $a$  et  $b$  ( $b > 1$ ) sont des constantes.

E.III.13. Commenter la pertinence de ces modèles dans le cas de l'expérience I.

E.III.14. Connaissez-vous un autre modèle d'adsorption que ceux évoqués dans cette partie ? Décrire ce modèle brièvement.

#### ***E.IV. Cinétiques d'adsorption et de désorption***

Pour déterminer le temps nécessaire pour obtenir une certaine valeur de  $\theta$ , une grandeur préalablement calculée (notée  $s$ ) est utilisée.

Cette grandeur se définit ainsi :  $s = \text{vitesse d'adsorption des particules gazeuses sur la surface du solide} / \text{vitesse de collision des particules gazeuses avec le solide}$ .

Dans le cas du monoxyde de carbone, pour de nombreux métaux du bloc d,  $s$  prend des valeurs supérieures à 0,1 et pouvant même aller jusqu'à 1.

E.IV.1. Que représente concrètement le rapport  $s$  ?

E.IV.2. Quelle relation simple entre  $s$  et  $\theta$  peut-on proposer ?

E.IV.3. le rapport  $s$  dépend également du plan réticulaire considéré : quels indices sont communément utilisés pour désigner ces différents plans ?

On s'intéresse à présent à la désorption de CO étudiée par la technique de « flash désorption ». Dans de nombreux cas, le spectre obtenu (représentant la vitesse de désorption en fonction de la température) présente un unique pic et on accède ainsi à l'énergie d'activation de la désorption.

E.IV.4. Citer quelques situations classiques où plusieurs pics sont observés sur le spectre.

Dans le cas de l'adsorption de CO sur le tungstène, deux énergies d'activation de désorption sont obtenues : l'une à  $120 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et l'autre à  $300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . On attribue cela à deux types d'absorption : l'une d'elle implique une liaison simple W-CO et l'autre implique une adsorption dissociative avec adsorption individuelle des atomes C et O.

E.IV.5. En se servant du modèle simple ayant conduit à l'expression de  $\theta$  obtenue à la question E.III.8., indiquer quelle expression de  $\theta$  on obtient dans le cas d'un processus d'adsorption exclusivement dissociatif (et avec les hypothèses simplificatrices *ad hoc*) ? On explicitera le raisonnement.

## Partie F : CO aux pressions élevées

Dans les procédés industriels présentés dans une partie précédente, le gaz CO est susceptible d'être présent à des pressions élevées.

Le but de cette dernière partie est de voir dans quelles conditions :

- L'écart au gaz parfait n'est plus négligeable,
- un état fluide supercritique doit être considéré.

F.1. Au moyen des données associées au corps pur CO figurant en début dénoncé, schématiser l'allure du diagramme d'état attendu pour le corps pur CO. On placera les points A et T.

F.2. Montrer que, moyennant des approximations à expliciter, la courbe de pression de vapeur saturante en CO liquide en fonction de T peut s'écrire sous la forme :

$$\ln P = -\alpha/T + \beta \text{ (avec } \alpha < 0\text{)}$$

*NB : On se limitera à T compris entre 70 K et 130 K environ pour cette question.*

F.3. Donner la valeur numérique de  $\alpha$ .

Un premier modèle pour tenir compte de l'écart au gaz parfait consiste à recourir à l'équation de VAN DER WAALS. Les paramètres a et b de cette équation sont tabulés ; pour CO, les valeurs sont :  $a = 0,1505 \text{ J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$  et  $b = 3,985 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

F.4. En quelle année Johannes VAN DER WAALS a-t-il obtenu le prix Nobel de Chimie ?

F.5. Rappeler l'équation d'état du gaz proposée par VAN DER WAALS.

F.6. Comment nomme-t-on usuellement les paramètres a et b ?

F.7. Utiliser un de ces paramètres pour proposer une estimation du volume d'une molécule de monoxyde de carbone.

F.8. Une équation plus générale a ensuite été proposée par KARMEILINGH ONNES : quel nom donne-t-on à cette équation et de quelle forme est-elle ?

L'existence d'un point critique (et donc d'un fluide supercritique) peut être prévue par l'équation de VAN DER WAALS.

F.9. Donner la définition d'un fluide supercritique.

F.10. Citer un fluide supercritique communément utilisé et indiquer quelques uns de ses nombreux avantages.

F.11. Que peut-on dire de la variation de la pression avec le volume molaire au point critique ? Donner un argument physique pour justifier. En déduire que les dérivées première et seconde de la pression par rapport à  $V_m$  sont nulles. Montrer alors par un calcul utilisant l'équation de VAN DER WAALS que les coordonnées du point critique sont :

$$P_C = a / 27b^2 \quad T_C = 8a / 27Rb \quad V_{mC} = 3b \quad (V_{mC} \text{ étant le volume molaire critique)}$$



F.12. Faire l'application numérique dans le cas du monoxyde de carbone. Compléter l'allure du diagramme d'état du corps pur CO.

On s'intéresse à présent à l'écart entre la fugacité du gaz (notée  $f$ ) et sa pression, écart que l'on va chercher à estimer.

F.13. Rappeler l'expression du potentiel chimique du gaz parfait (en fonction de  $P$ ) ainsi que celle du gaz réel (en fonction de  $f$ ). Donner la définition de « état standard du gaz ».

F.14. Montrer que la fugacité d'un gaz réel pur est reliée à sa pression  $P$  par l'équation :

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \frac{PV_m / RT - 1}{P} dP$$

avec  $V_m$  volume molaire du gaz réel.

F.15. Quels noms donne-t-on aux facteurs  $\Phi = \left(\frac{f}{P}\right)$  et  $Z = (PV_m / RT)$  ?

F.16. Calculer  $V_m$  en supposant CO gaz parfait à  $T = 350$  K sous  $P = 30$  P°.

F.17. Quel peut-on dire des deux termes correctifs (par rapport au gaz parfait) introduits dans l'équation de VAN DER WAALS dans ces conditions de température et de pression ? Une réponse chiffrée (pourcentage) est attendue dans cette question.

Jusqu'à la fin du sujet, on supposera des conditions de température et de pression proches de celles considérées à la question précédente.

F.18. Justifier les simplifications conduisant à l'équation :  $PV_m = RT + (b - a/RT)P$ .

F.19. En déduire une expression de  $\ln\left(\frac{f}{P}\right)$ .

F.20. Calculer le rapport  $\left(\frac{f}{P}\right)$  à  $T = 350$  K sous  $P = 30$  P°. Commenter l'écart entre  $f$  et  $P$ .