

Oxydation d'hydrocarbures & spectroscopie d'espèces diatomiques

Ce problème comprend trois parties indépendantes (A., B. et C.) et d'importances inégales.

La plus grande attention devra être apportée à la qualité de la rédaction, laquelle devra être concise mais complète. On respectera impérativement les numérotations et notations fournies. Le barème prendra ces différents points en considération.

A. Approche cinétique de l'oxydation d'hydrocarbures

L'objet de cette partie est l'étude cinétique de l'oxydation d'hydrocarbures notés RH en phase gazeuse.

Dans les conditions expérimentales, sauf indication contraire, la pression totale reste faible : les gaz peuvent donc être assimilés à des gaz parfaits.

Données et notations :

$$R = 8,314 \text{ J.mo1}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Les valeurs suivantes sont valables à $T = 600 \text{ K}$:

$$\text{Enthalpie standard de formation de } \text{HO}_2^\bullet : \Delta_f H^\circ(\text{HO}_2^\bullet) = 11 \text{ kJ.mo1}^{-1}$$

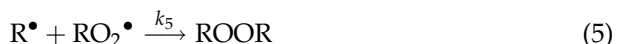
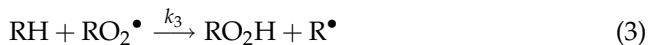
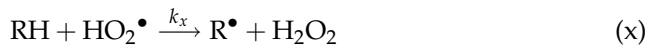
Enthalpies standard de liaison en kJ.mol^{-1} :

$$- D_{\text{XY}}^\circ : \text{enthalpie standard de dissociation de la liaison X-Y} / D_{\text{HH}}^\circ = 436 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- $\Delta_d H_{\text{XY}}^\circ$: enthalpie standard moyenne de dissociation de la liaison X-Y, ou, plus simplement « enthalpie standard de la liaison X-Y » :

Liaison	C-H	C-C
$\Delta_d H^\circ$	401	368

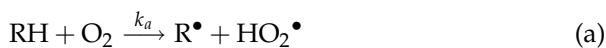
On considère le mécanisme suivant, supposé valable pour tout hydrocarbure, et proposé pour les tout premiers instants de l'évolution :



Pour ce mécanisme, on fournit les énergies d'activation suivantes en kJ.mol^{-1} :

Étape	(1)	(2)	(3)
E	cf. E_a question A.VI.3	4	67

- A.I. À quel type appartient le mécanisme décrit plus haut ?
En quoi le mécanisme précédent est-il un mécanisme primaire ?
- A.II. Nommer chacune des étapes de ce mécanisme.
- A.III. Quel est le nombre de constituants moléculaires indépendants présents dans le système siège de la transformation ?
- A.IV. En déduire le nombre de réactions indépendantes.
Écrire un ensemble d'équations correspondant à ces réactions indépendantes.
- A.V. Écrire trois relations indépendantes liant les vitesses d'apparition ou de disparition des espèces moléculaires.
- A.VI. Étude des réactions d'amorçage
A priori, on peut envisager trois réactions d'amorçage différentes :



À l'aide de considérations thermodynamiques, on peut prévoir celle correspondant à la plus faible énergie d'activation.

On note :

- k_{-a} , k_{-b} et k_{-c} les constantes de vitesse respectives des processus (a), (b) et (c) dans le sens indirect (sens inverse du sens écrit) ;
- E_a , E_b et E_c les énergies d'activation respectives des processus (a), (b) et (c) dans le sens direct (sens écrit) ;
- E_{-a} , E_{-b} et E_{-c} les énergies d'activation respectives des processus (a), (b) et (c) dans le sens indirect ;
- $\Delta_r H_a^\circ$, $\Delta_r H_b^\circ$ et $\Delta_r H_c^\circ$ les enthalpies standard de réaction respectives des processus (a), (b) et (c).

A.VI.1. Dans le cas du processus (a), trouver une relation entre E_a , E_{-a} et $\Delta_r H_a^\circ$.
En déduire une expression permettant de calculer la valeur de E_a à partir des données précédentes.

A.VI.2. Mêmes questions pour les processus (b) et (c).

A.VI.3. Calculer E_a , E_b et E_c .

A.VI.4. Le choix du processus (a) dans le mécanisme de combustion semble-t-il justifié à la température $T = 600$ K et lorsque la pression partielle de dioxygène est de l'ordre de 0,4 bar ?

A.VII. Loi de vitesse

A.VII.1. En début d'évolution, des mesures de concentration ont fourni le résultat suivant :

$$[\text{RO}_2\text{H}] / [\text{H}_2\text{O}_2] \approx 120$$

Que peut-on en conclure quant à la longueur de chaîne ?

On tiendra compte de cette conclusion dans la suite du problème.

A.VII.2. Quelles conditions doivent être satisfaites pour que l'on puisse appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à une espèce chimique ?

Appliquer l'AEQS aux espèces adéquates.

A.VII.3. On note r_0 la vitesse initiale de disparition de l'hydrocarbure RH. Exprimer r_0 en fonction des vitesses d'actes élémentaires du mécanisme.

A.VII.4.

A.VII.4.a. Montrer que r_0 peut se mettre sous la forme :

$$r_0 = k_3 \times \frac{\sqrt{k_1}[\text{RH}]_0^{3/2}[\text{O}_2]_0^{1/2}}{D} \quad (\text{I})$$

où D est une fonction de $k_2, k_{-2}, k_3, k_4, k_5, k_6, [\text{RH}]_0$ et $[\text{O}_2]_0$ que l'on explicitera.

A.VII.4.b. La relation (I) fait-elle apparaître des ordres partiels initiaux par rapport à RH et à O_2 ?

A.VII.4.c. Expérimentalement, on observe un ordre initial de 3/2 par rapport à RH et de 1/2 par rapport à O_2 . Que peut-on en conclure ?

Écrire, dans ces conditions, la relation (II) donnant l'expression de r_0 .

A.VII.5. Quelle est l'étape de terminaison la plus probable ?

Indiquer quelle est l'étape cinétiquement déterminante dans le processus de propagation.

Y a-t-il cohérence entre cette étape cinétiquement déterminante et l'étape de terminaison la plus probable ?

Dans la suite de l'étude, on négligera les deux autres étapes de terminaison.

A.VII.6. Établir l'expression de la vitesse initiale de disparition de l'hydrocarbure en utilisant les équations issues de l'application de l'AEQS, dans le cadre de la seule étape de terminaison envisagée. Vérifie-t-on la relation (II) ?

A.VIII. Énergie d'activation

A.VIII.1. Exprimer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des hydrocarbures en fonction des énergies d'activation des différentes étapes du mécanisme. Calculer cette valeur.

A.VIII.2. Expérimentalement, on trouve les résultats suivants, où T est la température exprimée en Kelvin et k_{obs} est la constante de vitesse exprimée en $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$:

T/K	500	540	570
$k_{obs}/\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$
T/K	600	640	700
$k_{obs}/\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$

Le calcul précédent (qu. A.VIII.1) est-il en accord avec l'expérience ?

A.IX. Longueur de chaîne

On définit la longueur de chaîne par : $\lambda = \frac{r_0}{2r_1}$ où r_1 désigne la vitesse de l'étape (1).

A.IX.1. Quelle est la signification chimique de la longueur de chaîne ? Quelle est l'origine du facteur 2 au dénominateur ?

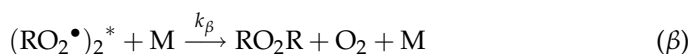
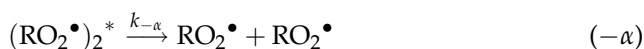
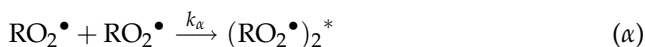
A.IX.2. Exprimer λ en fonction de constantes de vitesse d'actes élémentaires, de $[RH]_0$ et de $[O_2]_0$.

A.IX.3. On opère maintenant avec des rapports $\frac{[RH]_0}{[O_2]_0}$ constants. Comment varie λ avec la température ? Conclure.

A.X. Étude d'une réaction de terminaison

Dans ce paragraphe A.X, la pression totale peut devenir importante.

On s'intéresse à l'influence de la pression sur la constante de vitesse de la réaction de terminaison (6), étape sur laquelle on applique le mécanisme de Lindemann :



$(RO_2^\bullet)_2^*$ désigne une espèce activée.

M représente une molécule quelconque présente dans le milieu réactionnel.

A.X.1. Quel est le rôle de M ?

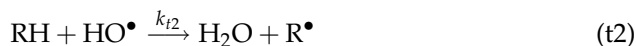
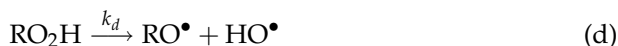
A.X.2. Exprimer k_6 en fonction de k_α , $k_{-\alpha}$, k_β et $[M]$.

A.X.3. Dans les cadre de ce modèle, commenter l'influence de la pression sur l'ordre apparent de cet acte de terminaison.

A.X.4. Quelle est l'influence, sur la vitesse globale, de l'ajout modéré de gaz inerte dans le milieu en supposant le réacteur parfaitement agité et fermé (après ajout), la pression totale restant peu importante ?

A.XI. Réactions secondaires

Lorsque le taux de conversion de l'hydrocarbure augmente, il faut tenir compte des étapes supplémentaires suivantes :



On se place toujours dans la situation où le seul acte de terminaison est celui déterminé à la question A.VII.5

A.XI.1. Comment désigne-t-on les étapes (d), (t1) et (t2) ?

A.XI.2. Qualitativement peut-on prévoir si ces étapes ont un effet d'auto-accélération ou un effet d'auto-inhibition ? Justifier brièvement.

A.XI.3. On se place dans les conditions suivantes :

- la vitesse du processus (d) est très importante devant celle du processus (1) ;
- les chaînes sont longues ;
- l'étude a lieu dans un réacteur fermé parfaitement agité.

A.XI.3.a. Exprimer la vitesse nette de formation de RO_2H en fonction de constantes de vitesse d'actes élémentaires, de $[\text{RH}]$ et de $[\text{RO}_2\text{H}]$.

A.XI.3.b. On définit le taux de conversion τ par : $\tau = \frac{[\text{RH}]_0 - [\text{RH}]}{[\text{RH}]_0}$

Montrer que $[\text{RO}_2\text{H}]$ passe par un maximum que l'on exprimera en fonction du taux de conversion et de $[\text{RH}]_0$.

A.XI.3.c. En considérant que la quantité d'hydrocarbures disparue est très faible devant la quantité initiale, montrer que la réaction est auto-accelérée.

B. Approche thermodynamique de réactions de combustion

L'oxydation particulière qu'est la combustion des hydrocarbures est une importante source énergétique. L'objet de cette partie est l'utilisation de réactions de combustion.

On admet que les seuls produits de combustion des hydrocarbures sont le dioxyde de carbone et l'eau.

Données et notations :

- D_{XY}° : enthalpie standard de dissociation de la liaison X-Y ;
- $\Delta_d H_{\text{XY}}^\circ$: enthalpie standard moyenne de dissociation de la liaison X-Y, ou, plus simplement l'enthalpie standard de la liaison X-Y.

Les valeurs suivantes sont valables à $T = 298 \text{ K}$; les enthalpies standard sont exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Enthalpies standard de combustion :

Composé	$\text{C}_{(\text{graphite})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{g})}$
$\Delta_{\text{comb}} H^\circ$	-393,5	-285,8	-890,3	-1559,8

Enthalpies standard de sublimation :

Composé	$\text{C}_{(\text{graphite})}$	Urée
$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$	716,7	110,0

Enthalpies standard de formation :

Composé	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	$\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ$	-110,5	-241,8	-46,2	-103,8

Enthalpies standard de liaison :

Liaison	C-N	C=O	N-H
$\Delta_d H^\circ$	291,6	719,6	390,8

Enthalpies standard de dissociation :

Liaison	O=O	$\text{N}\equiv\text{N}$	H-H	O-H
D°	498,3	945,4	436,0	423,5

Capacités thermiques molaires (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) à pression constante et supposées indépendantes de la température :

Composé	N _{2(g)}	O _{2(g)}	CO _{2(g)}	H _{2O(g)}	H _{2O(l)}	C ₃ H _{8(g)}
C _p ^o	29,1	29,4	37,1	33,6	75,3	73,5

On rappelle que : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

B.I.1. Pourquoi l'enthalpie d'un système a-t-elle été désignée par la lettre H ?

B.I.2. Décrire succinctement les mesures et les calculs que l'on doit effectuer pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

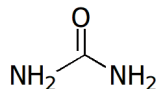
B.II. Combustions et enthalpies standard de liaison à 298 K

B.II.1. À partir des données ci-dessus, calculer les enthalpies standard des liaisons C-H et C-C. Comparer brièvement les deux valeurs obtenues.

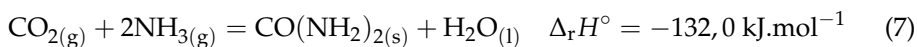
B.II.2. En déduire l'enthalpie standard de formation du propane gazeux. Comparer avec la valeur tabulée.

B.II.3.

B.II.3.a. Calculer, à partir des données ci-dessus, l'enthalpie standard de formation de l'urée solide dont la formule est :



B.II.3.b. On considère l'équation de réaction suivante :



B.II.3.b.1. En déduire l'enthalpie standard de formation de l'urée solide.

B.II.3.b.2. Comparer la valeur obtenue avec celle de la question B.II.3.a Commenter.

B.III. Combustion du propane

On réalise la combustion du propane sous pression constante ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$) dans un réacteur calorifugé. La réaction est supposée totale. Les constituants sont assimilés à des gaz parfaits. On considère que la composition volumique de l'air est : dioxygène (20 %) + diazote (80 %).

L'enthalpie standard de combustion du propane à 298 K est

$$\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -2220,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

B.III.1. Calculer l'énergie interne standard de combustion du propane à 298 K.

B.III.2. La température d'entrée est $T_E = 400 \text{ K}$ et les flux entrant sont :

propane : $1,10 \cdot 10^6 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$; air : $110,0 \cdot 10^6 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$.

B.III.2.a. Calculer la température de sortie T_S .

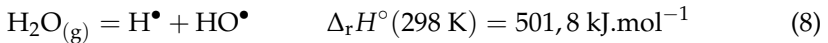
B.III.2.b. Quels sont les débits entrant (D_E) et sortant (D_S) en $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$?

B.IV. Capacités thermiques

B.IV.1. Dans le cas général, quelle relation lie les capacités thermiques molaires à pression constante (C_p) et à volume constant (C_V) pour un même constituant ?

B.IV.2. Que devient cette relation dans le cas d'un gaz parfait ?

B.V. Enthalpies standard de dissociation



B.V.1. À l'aide de l'enthalpie standard de réaction précédente et de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison O-H donnée plus haut, calculer l'enthalpie standard de liaison O-H.

B.V.2. Interpréter la différence entre l'enthalpie standard de la réaction (8) et $D_{\text{O-H}}^\circ$.

B.V.3. Quelle paramètre, très utilisé en chimie, est calculable à partir des enthalpies standard de liaison ?

C. Propriétés spectroscopiques du radical HO^\bullet et de l'anion HO^-

C.I. Construction des diagrammes d'orbitales moléculaires

Dans la suite, on note de façon générique les orbitales atomiques par χ , et par ϕ les orbitales moléculaires. Une fonction d'onde sera notée Ψ .

On note H_{ab} l'intégrale de résonance existant entre deux orbitales atomiques (lesquelles seront supposées réelles dans tous les calculs demandés) : χ_a (associée à un atome A) et χ_b (associée à un atome B), interagissant par un hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$. On note S_{ab} l'intégrale de recouvrement entre ces deux orbitales atomiques.

Ces intégrales et notations sont mathématiquement définies par les deux relations :

$$H_{ab} = \langle \chi_a | \hat{\mathcal{H}} | \chi_b \rangle = \int \chi_a^* \hat{\mathcal{H}} \chi_b \, d\tau$$

$$S_{ab} = \int \chi_a^* \chi_b \, d\tau$$

On pourra être amené à utiliser l'approximation de Wolfsberg-Helmoltz dans laquelle K est une constante :

$$H_{ab} = \frac{K}{2} S_{ab} (H_{aa} + H_{bb})$$

C.I.1. Qu'appelle-t-on « orbitale atomique » ?

C.I.2. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène à l'état fondamental.

C.I.3. Qu'appelle-t-on orbitale moléculaire ?

C.I.4. Qu'appelle-t-on « approximation LCAO » (aussi appelée « approximation CLOA ») ?

C.I.5. Qu'appelle-t-on « approximation orbitale » ?

C.I.6. On considère un système moléculaire décrit par un hamiltonien moléculaire dont les fonctions et valeurs propres seront notées respectivement ϕ et ϵ . Les fonctions propres sont développées sur une base de deux orbitales atomiques χ_a et χ_b , réelles mais *a priori* non normées. De façon générique, on peut écrire :

$$\phi = c_a \chi_a + c_b \chi_b$$

c_a et c_b sont deux coefficients numériques supposés réels.

C.I.6.a. Exprimer ϵ en fonction de c_a , c_b , S_{ab} , S_{aa} , S_{bb} , H_{aa} , H_{bb} et H_{ab} .

C.I.6.b. En minimisant ϵ par rapport à c_a d'une part et à c_b d'autre part, montrer que l'on arrive au système d'équations ($r = a, b$) :

$$\sum_{s=a,b} c_s [H_{rs} - \epsilon S_{rs}] = 0$$

C.I.6.c. En déduire que les valeurs possibles pour ϵ sont données par l'équation :

$$|H_{ab} - \epsilon S_{ab}| = 0$$

Cette équation fait apparaître le déterminant séculaire associé au système.

C.I.7. On considère ici une interaction entre deux orbitales atomiques dégénérées en négligeant les recouvrements. On a donc :

$$H_{aa} = H_{bb} = \alpha$$

$$H_{ab} = H_{ba} = \beta$$

$$S_{aa} = S_{bb} = 1$$

$$S_{ab} = S_{ba} = S = 0$$

On admet que α et β sont des grandeurs négatives.

C.I.7.a. Écrire le déterminant séculaire associé à ces conditions.

C.I.7.b. En déduire les deux valeurs d'énergie possibles. On notera ϵ^+ la plus basse et ϵ^- la plus haute.

C.I.7.c. En déduire l'expression des deux orbitales moléculaires associées ϕ^+ et ϕ^- .

C.I.7.d. Reporter ces résultats sur un diagramme énergétique.

C.I.8. Reprendre les questions C.I.7.a à C.I.7.d en considérant que :

$$S_{ab} = S_{ba} = S \neq 0$$

C.I.9. On admet que l'énergie électronique totale d'un système est donnée par la somme pondérée par le nombre d'occupation (0, 1 ou 2) des énergies des orbitales moléculaires du système. À l'échelle atomique, on considère la formation des deux molécules diatomiques homonucléaires suivantes H_2 et He_2 modélisée par les équations de réaction :

