

Correction du DL n° 7

Partie I.

Q1. La loi de vitesse expérimentale est:

$$v_{\text{EAGBE}} = k_{\text{app}} [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}][\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$$

$$\text{avec } k_{\text{app}} = 3,47 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-73016}{RT}\right)$$

pour des concentrations en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

• Évaluation de k_{app} :

Dans la zone de la réaction (= zone de remplissage catalytique), la température est d'environ 410 K

$$\Rightarrow k_{\text{app}} \approx 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

• Évaluation des concentrations

Les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques

$$\text{et } v_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = v_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}, \text{ donc } [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}] = [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$$

On peut évaluer la concentration des gaz dans le modèle du gaz parfait:

$$P = C_{\text{tot.gaz}} \cdot R \cdot T \quad \text{avec } \begin{cases} P = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ T = 410 \text{ K} \end{cases}$$

$$\Rightarrow C_{\text{tot.gaz}} \approx 58,7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{donc } [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}] = [\text{C}_2\text{H}_4\text{O}] \approx 29,3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{On en déduit } v_{\text{EAGBE}} \approx 1,49 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Q2. On peut supposer que le réacteur fonctionne comme un RPAC. On a alors :

$$0 = \underbrace{F_{\text{EGHBE},e}}_{=0} - F_{\text{EGHBE},s} + V \cdot v_{\text{EGHBE}}$$

V est le volume disponible pour faire la réaction : $0,039 \text{ m}^3$
 et $F_{\text{EGHBE},s} = 0,178 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} = 4,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 D'où $v_{\text{EGHBE}} \approx 1,27 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

On trouve un écart de 15% entre les deux valeurs. On peut essayer de comprendre cet écart, mais il semble que les deux soient ~~en~~ moyennement en accord.

Liste des causes d'écart :

- le modèle de RPAC
- le modèle de gaz parfait (P est assez grand)
- l'inhomogénéité de la température
- l'expression expérimentale de k_{app}

Q3. On sait que k_{app} et k sont proportionnelles :

$$\exists \alpha \in \mathbb{R}_+^* \quad k_{\text{app}} = \alpha \cdot k$$

$$\text{et } k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{donc } k_{\text{app}} = \alpha \cdot A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k_{\text{app}} = \ln A \cdot \alpha - \frac{E_a}{RT} \quad \text{et } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Le graphe d'Arrhénius $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ a une pente de $-4,5 \cdot 10^3 \text{ K}$, donc $E_a = 62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{On sait } k_{\text{app}} = \alpha \cdot A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = 3,47 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{73016}{RT}}$$

ce qui conduit à $E_a \approx 73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; il y a un écart de 16% entre les deux valeurs donc l'expression expérimentale est moyennement en

accord avec le graphe d'Arrhenius. Les causes de cet écart viennent du fait que le facteur A dépend en réalité un peu de la température.

Q4. D'après le mécanisme, on peut écrire :

$$v_{\text{EAMBE}} = k_2 [\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-][\text{C}_2\text{H}_4\text{O}] \quad \text{dans l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante}$$

Comme la 1^{re} étape est un équilibre rapide, on peut écrire $K_1^\circ = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-}}{a_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} \cdot a_{\text{B}}}$

B et BH⁺ sont fixés sur le catalyseur solide. On peut modéliser leur activité comme celle d'un solide : $a_{\text{B}} = a_{\text{BH}^+} = 1$

À $T = 410 \text{ K}$, on est à la limite de l'équilibre liquide/vapeur pour $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Comme il forme des ions, on peut supposer que l'équilibre de l'étape n°1 se fait dans une fine couche de liquide sur la surface du catalyseur $\Rightarrow K_1^\circ = \frac{[\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-]}{[\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}]}$

On en déduit $v_{\text{EAMBE}} = k_2 \cdot K_1^\circ [\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}][\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$

On retrouve la forme de la loi expérimentale avec $k_{\text{app}} = k_2 \cdot K_1^\circ$.

Remarque : d'autres modèles sont possibles pour les activités.

Partie II. Synthèse industrielle de l'ammoniac

Q1. $\sum_i x_i = 1$ et $x_{H_2} = 3x_{N_2}$ (proportions stoechiométriques)

$$\text{Donc } \begin{cases} x_{H_2,A} = 0,74250 \\ x_{N_2,A} = 0,24750 \end{cases}$$

Q2. Pour $T = 750 \text{ K}$ $K_1^0(750) = 1,07 \cdot 10^{-2}$ (avec $K_1^0 = e^{\frac{5,52 \cdot 10^3}{T} - 11,9}$)

Q3. $K_1^0 = \frac{P_{NH_3} \cdot P^0}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}} = \frac{x_{NH_3}}{x_{H_2}^{3/2} \cdot x_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{P^0}{P}$ avec $P = 220 \text{ bar}$

Si l'équilibre est atteint dans le réacteur, la composition d'équilibre est celle du point C

$$\Rightarrow K_1^0 = 4,46 \cdot 10^{-3}$$

Sources d'écarts :

- la température n'est pas homogène dans le réacteur
- l'activité d'un gaz est environ P_i/P^0 : ce n'est pas exact à haute pression
- la formule théorique est un modèle approché
- l'équilibre n'est peut-être pas atteint dans le réacteur

Q4.

$$Q_B = 3,71 \cdot 10^{-4} < K_1^0 \quad \text{donc la réaction peut se faire dans le sens de la formation de } NH_3$$

Q5. Le catalyseur accélère la réaction mais ne change pas l'équilibre donc il ne change pas le taux de conversion.

Q6. $Q = \frac{x_{NH_3}}{x_{H_2}^{3/2} \cdot x_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{P^0}{P}$

si P diminue, Q augmente donc pour $Q_{\text{initial}} = K_1^0$, on a $Q > K_1^0$: la réaction se produit dans le sens de consommation de NH_3 : ce n'est pas bon pour le rendement

On cherche à abaisser P pour la sécurité et pour diminuer les coûts.

Q7. $Q = \frac{n_{NH_3}}{n_{H_2}^{3/2} \cdot n_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{P^0}{P} = \frac{n_{NH_3} \cdot n_{\text{tot}}}{n_{H_2}^{3/2} \cdot n_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{P^0}{P}$

Si du gaz rentre dans le réacteur à P constante, n_{tot} augmente, donc Q augmente.

Si $Q_{\text{initial}} = K_1^0$, alors $Q > K_1^0$: la réaction évolue dans le sens de consommation de NH_3 donc le taux de conversion diminue.