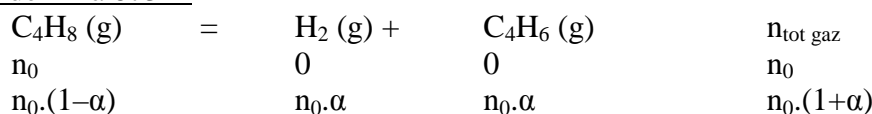


Butadiène : corrigé

Calcul de K° à 873 K



Par définition : $K^\circ = \frac{P(H_2) \cdot P(C_4H_6)}{P(C_4H_8)} \cdot P^\circ$ à l'équilibre
 $K^\circ = \frac{\alpha^2 \cdot P}{(1-\alpha^2)} \cdot P^\circ$ AN : $K^\circ(873) = 9,89 \cdot 10^2$

Choix industriel de $T = 873$ K :

$\Delta_r H^\circ = 110,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la réaction est endothermique donc favorisée à haute Température.

démo : à partir d'un état d'équilibre initial à T_1 , élevons rapidement T de T_1 à T_2

avant perturbation, $A_{\text{av}} = 0 = A^\circ(T_1) - RT_1 \cdot \text{Ln} Q_{\text{av}}$ $Q_{\text{av}} = K^\circ(T_1)$

après perturbation, $A_{\text{ap}} = A^\circ(T_2) - RT_2 \cdot \text{Ln} Q_{\text{av}} = RT_2 \cdot \text{Ln}[K^\circ(T_2)/Q_{\text{av}}]$

$A_{\text{ap}} = RT_2 \cdot \text{Ln}[K^\circ(T_2)/K^\circ(T_1)]$

Comme K° est une fonction croissante de T , on en déduit que si $T_2 > T_1$ alors $A_{\text{ap}} > 0$.

La réaction est favorisée à T élevée.

Choix de $P = 0,2$ bar : la réaction crée des moles de gaz donc la réaction est favorisée à basse pression (0,2 bar)

démo : à partir d'un état d'équilibre initial à P_1 , élevons rapidement P de P_1 à P_2

avant perturbation, $A_{\text{av}} = 0 = A^\circ(T) - RT \cdot \text{Ln} Q_{\text{av}}$ $Q_{\text{av}} = K^\circ(T)$

après perturbation, $A_{\text{ap}} = A^\circ(T) - RT \cdot \text{Ln} Q_{\text{ap}} = RT \cdot \text{Ln}[K^\circ(T)/Q_{\text{ap}}]$

$A_{\text{ap}} = RT \cdot \text{Ln}[Q_{\text{av}}/Q_{\text{ap}}]$

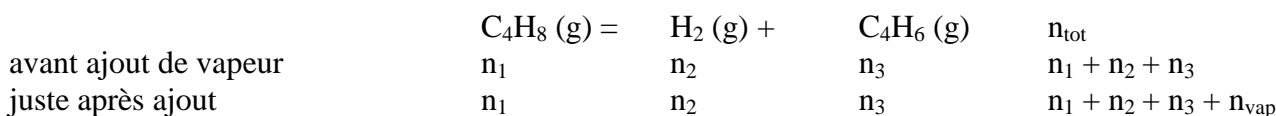
Or $Q = \frac{P(H_2) \cdot P(C_4H_6)}{P(C_4H_8)} \cdot P^\circ = \frac{x(H_2) \cdot x(C_4H_6) \cdot P}{x(C_4H_8) \cdot P^\circ}$

donc $Q_{\text{av}}/Q_{\text{ap}} = P_1/P_2 < 1$ donc $A_{\text{ap}} < 0$

La réaction est favorisée à P faible.

Rôle de la vapeur d'eau : c'est un gaz inerte qui n'appartient pas au bilan !

Il reste à prouver que la réaction se fait mieux en sa présence.



démo : à partir d'un état d'équilibre initial, ajoutons n_{vap}

avant perturbation, $A_{\text{av}} = 0 = A^\circ(T) - RT \cdot \text{Ln} Q_{\text{av}}$ $Q_{\text{av}} = K^\circ(T)$

après perturbation, $A_{\text{ap}} = A^\circ(T) - RT \cdot \text{Ln} Q_{\text{ap}} = RT \cdot \text{Ln}[K^\circ(T)/Q_{\text{ap}}]$

$A_{\text{ap}} = RT \cdot \text{Ln}[Q_{\text{av}}/Q_{\text{ap}}]$

Or $Q = \frac{P(H_2) \cdot P(C_4H_6)}{P(C_4H_8)} \cdot P^\circ = \frac{x(H_2) \cdot x(C_4H_6) \cdot P}{x(C_4H_8) \cdot P^\circ}$

$Q = \frac{n(H_2) \cdot n(C_4H_6) \cdot P}{n(C_4H_8) \cdot n_{\text{tot}} \cdot P^\circ}$

donc $Q_{\text{av}}/Q_{\text{ap}} = \frac{n_{\text{tot ap}}}{n_{\text{tot av}}} > 1$ donc $A_{\text{ap}} > 0$

La présence de vapeur d'eau favorise le sens direct.

Remarque : la vapeur d'eau sert aussi de vecteur d'énergie thermique ; elle est surchauffée.

Catalyseur : augmente la vitesse de la réaction.