

## Devoir Cinétique 2 - corrigé

Préparation à l'agrégation de chimie

### Exo 1 : Adsorption du cyclohexane par le charbon actif en milieu humide

L'extraction de composés organiques volatiles (COV) d'air pollué est un important champ d'investigation en chimie environnementale. Le plus courant adsorbant utilisé est le charbon actif, mais la présence de vapeur d'eau dans le gaz pollué réduit largement son efficacité. M.-S. Chou et J. H. Chiou ont étudié son influence sur la capacité d'adsorption de charbon actif granulaire (CAG) pour du cyclohexane, pris comme modèle pour les COV.

#### Partie A : adsorption du cyclohexane par le CAG en milieu non humide

L'étude expérimentale qu'ils ont menée a permis d'obtenir la variation de  $q_{cyclo} = \frac{m_{cyclo}}{m_{CAG}}$  en fonction de  $c$ , la concentration en cyclohexane (en ppm) dans l'air, et de la température. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

| $c$ /ppm | 33.6°C | 41.5°C | 57.4°C | 76.4°C | 99°C  |
|----------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 200      | 0.080  | 0.069  | 0.052  | 0.042  | 0.027 |
| 500      | 0.093  | 0.083  | 0.072  | 0.056  | 0.042 |
| 1000     | 0.101  | 0.088  | 0.076  | 0.063  | 0.045 |
| 2000     | 0.105  | 0.092  | 0.083  | 0.068  | 0.052 |
| 3000     | 0.112  | 0.102  | 0.087  | 0.072  | 0.058 |

D'après les auteurs, cette adsorption suit un modèle de type Langmuir.

A.1. Proposez un dispositif expérimental permettant de mesurer  $q_{cyclo}$ .

Trois possibilités :

- Soit une microbalance (« *balance de sorption* ») pour mesurer la différence de masse de CAG avant et CAG+cyclohexane après
- Soit une analyse de la concentration de cyclohexane dans l'air avant et après adsorption
- Soit la mesure de la quantité de cyclohexane obtenue par désorption du CAG après.

A.2. Rappelez les hypothèses du modèle de Langmuir. En déduire une expression de  $q_{cyclo}$  en fonction de  $c$  et d'autres paramètres que l'on précisera. Pourquoi parle-t-on « d'isotherme de Langmuir » ?

Voir cours.

A.3. Ici, on pose  $q_{cyclo, RH=0} = \frac{a \times b \times c}{1 + b \times c}$  avec  $a$  : la capacité d'adsorption maximale,  $b$  un paramètre dépendant de l'affinité.

A.3.a. Cette loi est-elle en accord avec celle établie à la question 2 ?

Oui. (discuter sur la différence entre  $q_{cyclo}$ ,  $c$  et les grandeurs dans la forme usuelle de la formule de Langmuir)

A.3.b. Déterminez les paramètres  $a$  et  $b$  pour chaque température, en en précisant les unités.

La relation précédente peut être transformée :  $\frac{1}{q_{cyclo}} = \frac{1}{a \cdot b} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{a}$

Donc on réalise la régression linéaire  $\frac{1}{q_{cyclo}} = f\left(\frac{1}{c}\right)$  pour chaque température, et on trouve :

|                           |        |        |         |         |         |
|---------------------------|--------|--------|---------|---------|---------|
| T (°C)                    | 33,6   | 41,5   | 57,4    | 76,4    | 99      |
| a (ss unité)              | 0,110  | 0,099  | 0,0897  | 0,0736  | 0,0595  |
| b (en ppm <sup>-1</sup> ) | 0,0128 | 0,0114 | 0,00697 | 0,00658 | 0,00419 |
| R <sup>2</sup>            | 0,97   | 0,95   | 0,99    | 0,99    | 0,98    |

A.4. Les paramètres  $a$  et  $b$  peuvent être reliés à l'enthalpie d'adsorption du cyclohexane  $\Delta_{abs}H$  et la différence entre les énergies d'activation d'adsorption et de désorption  $\Delta_bH$  respectivement ; par une relation de type Arrhénius  $a = k_a \exp - \frac{\Delta_{abs}H}{RT}$  et  $b = k_b \exp - \frac{\Delta_bH}{RT}$ .

A.4.a Déterminez  $\Delta_{abs}H$ ,  $\Delta_bH$ ,  $k_a$  et  $k_b$ . Proposez une interprétation pour  $k_a$  et  $k_b$ .

On linéarise :  $\ln a = \ln k_a - \frac{\Delta_{abs}H}{R} \cdot \frac{1}{T}$

et  $\ln b = \ln k_b - \frac{\Delta_bH}{R} \cdot \frac{1}{T}$

On en tire :

- $\Delta_{abs}H = -8,7 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta_bH = -15,7 \text{ kJ/mol}$
- $k_a = 3,63 \cdot 10^{-3}$
- $k_b = 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$

$k_a$  : capacité d'adsorption maximale si l'enthalpie d'adsorption est nulle

$k_b$  : affinité max dans le cas où l'enthalpie de liaison adsorbant-surface est nulle

A.4.b Quelle information peut-on tirer de la valeur de  $\Delta_{abs}H$  ?

$\Delta_{abs}H$  est négative : l'adsorption est exothermique : favorisée thermodynamiquement.

### Partie B : adsorption en milieu humide

Chou et Chiou ont tout d'abord mesuré  $q_{eau}$  en l'absence de cyclohexane à 41.5 °C, en fonction de l'humidité relative (notée HR). On rappelle que  $HR = \frac{P_{eau}}{P_{eau,sat}} \times 100$ .

Leurs résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant.

|             |      |       |       |       |       |       |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RH          | 0.00 | 0.26  | 0.49  | 0.57  | 0.80  | 1.00  |
| $q_{water}$ | 0.00 | 0.026 | 0.072 | 0.091 | 0.161 | 0.229 |

B.1. Ces données sont elles compatibles avec le modèle de Langmuir ?

On peut tenter une régression linéaire comme précédemment : cela ne colle pas !

B.2. Les auteurs proposent de vérifier un autre modèle, celui de Freundlich, où  $q_{eau} = k \times (RH)^{\frac{1}{n}}$ . Celui-ci, empirique, est adapté aux surfaces présentant une grande hétérogénéité et/ou lorsqu'il existe des interactions non négligeables entre les substrats adsorbés.

B.2.a. Vérifier l'adéquation entre les valeurs expérimentales et le modèle de Freundlich, et déterminer k et n.

on linéarise :  $\ln q_{eau} = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln RH$

ça colle. k=0.2289, n=0.6180

B.2.b. Comment interpréter la différence de comportement entre le cyclohexane et l'eau à la surface du charbon activé granulaire ?

Les molécules d'eau interagissent plus facilement entre elle (par liaison H) même adsorbée. D'où une relation plus complexe qui n'est pas prise en compte par un modèle de type Langmuir. Les molécules cyclohexane interagissent peu entre elles. D'où un comportement de type Langmuir.

B.3. Enfin, toujours à 41.5 °C, les auteurs ont étudié l'adsorption du cyclohexane pour différentes valeurs de RH.

|           |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| RH        | 0.00 | 0.10 | 0.25 | 0.40 | 0.53 | 0.76 | 0.81 |
| $r_{voc}$ | 1.00 | 0.98 | 0.91 | 0.84 | 0.79 | 0.67 | 0.61 |

$$\text{où } r_{voc} = \frac{q_{cyclo,RH}}{q_{cyclo,RH=0}}$$

B.3.a. En considérant un modèle rudimentaire où le cyclohexane ne peut s'adsorber que sur les sites restés libres de molécule d'eau, proposez une relation entre  $r_{voc}$  et  $q_{eau}$ . Vérifier que les données expérimentales sont compatibles avec ce modèle, et déterminez k et n dans ce cas.

On peut proposer :  $r_{voc} = 1 - q_{eau}$  :

C'est-à-dire  $r_{voc} = 1 - k \cdot (RH)^{\frac{1}{n}}$

on linéarise (attention, le 1<sup>er</sup> point n'est pas exploitable) :  $\ln(1 - r_{voc}) = \ln k + \frac{1}{n} \cdot \ln RH$

On trouve  $k = 0,5227$  ;  $n = 0,7273$

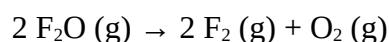
B.3.b. Proposez une interprétation physique à la variation de  $k$ , et de  $n$  par rapport aux résultats de la question B.2.a.

Pour  $k$  : on peut imaginer que l'eau déjà adsorbée a une influence plus délétère sur l'adsorption du cyclohexane que sur l'adsorption d'eau, simplement pour des questions d'affinités et de liaisons intermoléculaires.

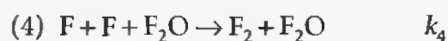
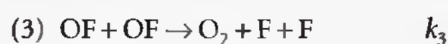
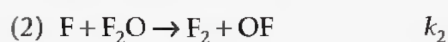
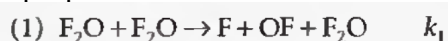
Pour  $n$  : plus délicat...

## Exo 2 : Détermination de l'énergie de liaison O-F par une étude cinétique

Czarnowski et Schuhmacher ont étudié la réaction de décomposition thermique de  $F_2O$ , suivant l'équation bilan suivante :



Ils proposent le mécanisme suivant :



1. En précisant vos hypothèses, montrez que la loi de vitesse peut être mise sous la forme :

$$v = -\frac{d[F_2O]}{dt} = k[F_2O]^n + k'[F_2O]^m.$$

On déterminera  $n$ ,  $m$ , et les expressions de  $k$  et  $k'$  en fonction des  $k_{1,2,3,4}$ .

$$\text{On a } v = -\frac{d[F_2O]}{dt} = v_1 + v_2 = k_1[F_2O]^2 + k_2[F][F_2O]$$

On peut par ailleurs appliquer l'AEQS aux intermédiaires « F » et « OF » :

$$\bullet \frac{d[F]}{dt} = v_1 - v_2 + 2v_3 - 2v_4 \simeq 0 \quad (1)$$

$$\bullet \frac{d[OF]}{dt} = v_1 + v_2 - 2v_3 \simeq 0 \quad (2)$$

On tire de (1) + (2) la relation  $v_1 = v_4$  c'est-à-dire :  $k_1[F_2O]^2 = k_4[F]^2[F_2O]$

$$\text{Donc } [F] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [F_2O]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{On a donc } : v = k_1[F_2O]^2 + k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [F_2O]^{\frac{3}{2}}$$

2. Les paramètres d'Arrhénius pour k et k' déterminés expérimentalement sont les suivants :

$$A = 7.8 \times 10^{13} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad \frac{Ea}{R} = 1.935 \times 10^4 \text{ K}$$

$$\text{et } A' = 2.3 \times 10^{13} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad \frac{Ea'}{R} = 1.691 \times 10^4 \text{ K}$$

2.a. Pourquoi peut-on assimiler, en première approximation, l'énergie d'activation de la réaction 1 à l'énergie de dissociation D(F-OF) (qui correspond au départ d'un premier atome de fluor de F<sub>2</sub>O) ?

Dans le cas de la réaction 1, on peut assimiler l'énergie de l'état de transition à l'énergie de la réaction (qui correspond à D(F-OF)), simplement parce que cet état de transition correspondrait, en 1ere approximation, à l'étirement max de la liaison F-OF... C'est-à-dire aux produits.

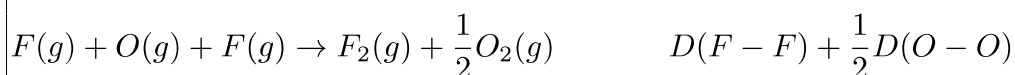
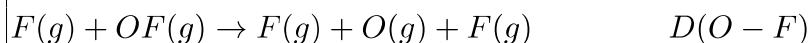
2.b. En déduire D(F-OF) et D(O-F)

On a donc  $D(F - OF) = Ea_1 = Ea$  car  $k = k_1$

Donc D(F-OF)=160,9 kJ/mol

On déduit D(O-F) des données thermodynamiques :

On considère les réactions suivantes :



$$\text{On a donc } : -\Delta_f H^0(F_2O) = D(F - OF) + D(O - F) + D(F - F) + \frac{1}{2}D(O - O)$$

Soit

$$D(O - F) = -\Delta_f H^0(F_2O) - D(F - OF) - D(F - F) - \frac{1}{2}D(O - O) = 224.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Données : à  $T=540\text{ K}$

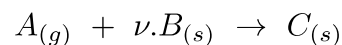
$$\Delta_f H^0(F_2O) = 24.41\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$D(F - F) = 160.6\text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$D(O - O) = 498.2\text{ kJ.mol}^{-1}.$$

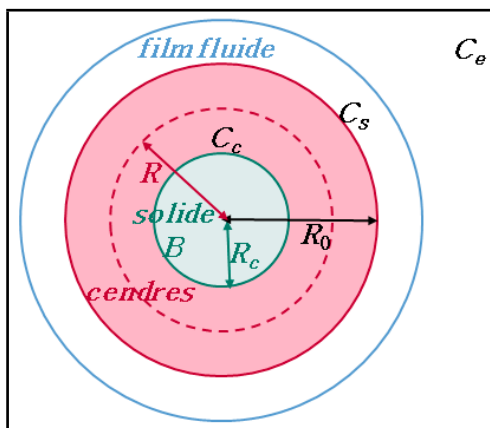
### Exo 3 : Réactions à solide consommable : modèle du coeur rétrécissant

Il s'agit de modéliser la réaction d'un grain solide à symétrie sphérique (composé de l'espèce B) avec un fluide (composé de A) dans lequel il est plongé. L'équation bilan de la réaction est :



Le modèle du coeur rétrécissant décrit le phénomène suivant les étapes suivantes (dans le cas où la réaction peut être considéré comme irréversible, et où les phénomènes de transport d'éventuels produits fluides sont négligeables) :

1. approche du fluide réactif de la surface extérieure du grain solide ;
2. diffusion du fluide réactif à l'intérieur de la couche poreuse de cendres ;
3. réaction chimique du réactif fluide avec le solide (il s'agit souvent d'une réaction de surface impliquant un mécanisme d'adsorption/désorption ;



On suppose en outre :

- la réaction a lieu à l'interface cendre/coeur.
- la température est uniforme.
- la taille des particules reste constante (rayon  $R_0$  constant).
- La composition du solide réactif (en vert) reste constante.

Notations :

- $R_0$  : rayon (supposé constant) de la particule.
- $R_c$  : rayon du coeur solide qui n'a pas encore réagit
- $R$  : rayon définissant une position quelconque dans les cendres poreuses adhérentes
- $C_e$  : concentration en réactif A dans la phase fluide loin de la particule. (considérée comme constante)
- $C_s$  : concentration en réactif à la surface externe de la particule (au niveau du trait continu rouge sur la figure ci-dessus).

- $C_c$  : concentration en réactif à l'interface entre le cœur solide B et les cendres (au niveau du trait vert sur la figure ci-dessus).
- $D_e$  : le coefficient de diffusion du réactif A à travers les cendres
- La loi de vitesse de la réaction de consommation du réactif A peut s'écrire :  $v = k'' \times C_e^n$
- $X_B$  : le taux de conversion par rapport au solide réactif B.  $X_B = 1 - \frac{n_B}{n_{B,0}}$
- $\rho_B$  et  $M_B$  : la densité et la masse molaire du réactif B

(Remarque : on exprimera les concentrations comme  $C = \frac{\rho_A}{M_A}$  en  $mol.m^{-3}$ )

On peut identifier 3 régimes de contrôle de la réaction : par l'approche externe du réactif A, par la diffusion de A dans les cendres, et par la réaction chimique à la surface du coeur.

0. Exprimez  $X_B$  en fonction de  $R_0$  et  $R_c$

$$\text{On a } n_B = \frac{\rho_B \cdot \text{volume}}{M_B} \text{ donc : } 1 - X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi R_c^3 \cdot \frac{\rho_B}{M_B}}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \cdot \frac{\rho_B}{M_B}} = \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3$$

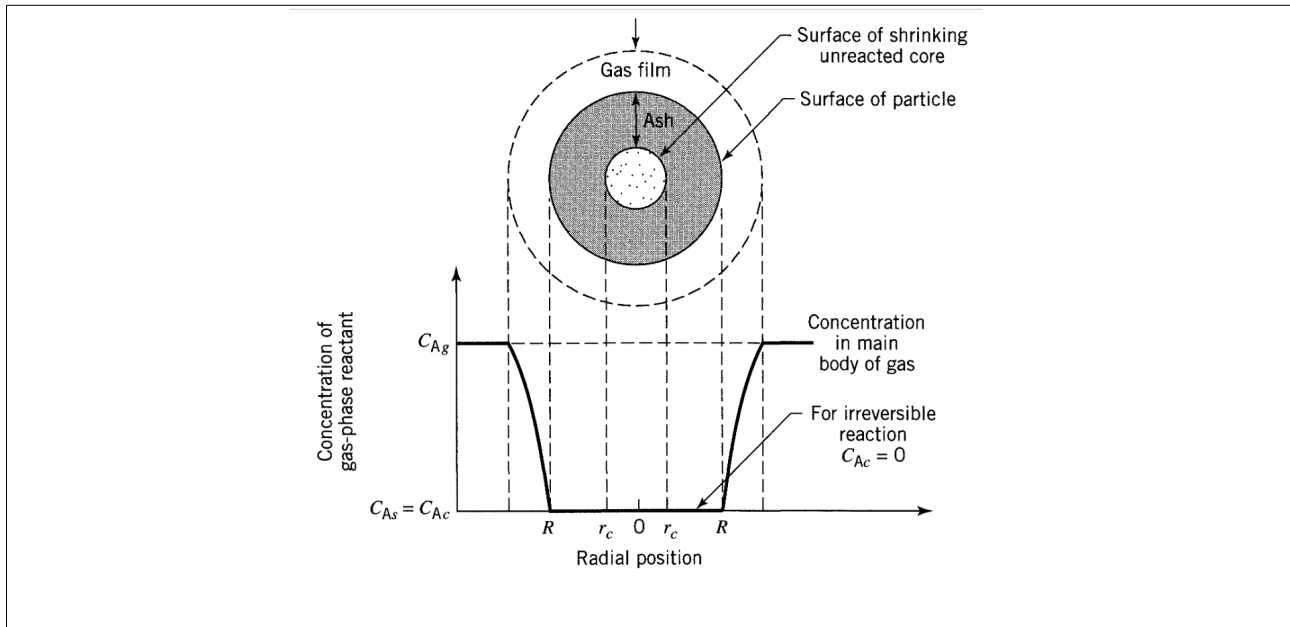
### A. Réaction contrôlée par l'approche externe de A

Dans ce type de contrôle, le transport de A jusqu'à la couche de cendres est limitant : il est beaucoup plus lent que la diffusion de A dans les cendres et que la réaction de A avec B à la surface du coeur.

A.1.a. Que peut-on dire de  $C_S$  et  $C_C$  ?

$$C_S \approx C_C \approx 0$$

A.1.b. Proposez un profil de concentration  $C = f(R)$  dans ce cas.



A.2. Soit  $F_A$  le flux du transport externe, en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$  de A à la surface du grain, et  $k_D$  la constante de transport de A.

A.2.a. Montrez que  $F_A = 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot C_e$  (**eq. 1**) et précisez l'unité de  $k_D$ .

La quantité par unité de surface de A qui arrive au grain est  $k_D \cdot (C_e - C_s)$ . Il ne reste plus qu'à la multiplier par la surface totale du grain pour obtenir  $F_A$ .

$F_A = 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot (C_e - C_s) \simeq 4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot C_e$  car  $C_s \approx 0$  sous contrôle de transport externe.

$k_D$  est en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

A.2.b. Exprimez également  $F_A$  en fonction de  $\frac{dn_B}{dt}$ , puis de  $\frac{dR_C}{dt}$ . (**eq. 2**)

On a :  $F_A = -\frac{1}{\nu} \cdot \frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dV_B}{dt}$  Or  $\frac{dV_B}{dt} = 4\pi R_C^2 \cdot \frac{dR_C}{dt}$

On a donc  $F_A = -\frac{1}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot 4\pi R_C^2 \cdot \frac{dR_C}{dt}$

A.2.c. En intégrant la relation obtenue à partir de **eq. 1** et **eq. 2**, établir que

$X_B = \frac{t}{\tau_1}$  (**eq. 3**) et donnez l'expression de  $\tau_1$  en fonction des différents paramètres du système étudié. Que représente cette constante ?

On combine 1 et 2, on a :

$$4\pi R_0^2 \cdot k_D \cdot C_e = -\frac{1}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot 4\pi R_C^2 \cdot \frac{dR_C}{dt}$$



On peut l'intégrer entre  $t = 0$  et  $t$ , et donc entre  $R = R_0$  et  $R_C$

$$\nu \cdot \frac{R_0^2 \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}{\rho_B} \cdot \int_0^t dt = - \int_{R_0}^{R_c} R^2 \cdot dR$$

donc 
$$\nu \cdot \frac{R_0^2 \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}{\rho_B} \cdot t = \frac{1}{3} \cdot (R_0^3 - R_c^3)$$

Ou encore : 
$$t = \frac{\rho_B \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{R_c}{R_0} \right)^3 \right] = \frac{\rho_B \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e} \cdot X_B$$

on a donc  $\tau_1 = \frac{\rho_B \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e}$  : temps de conversion totale d'un grain.

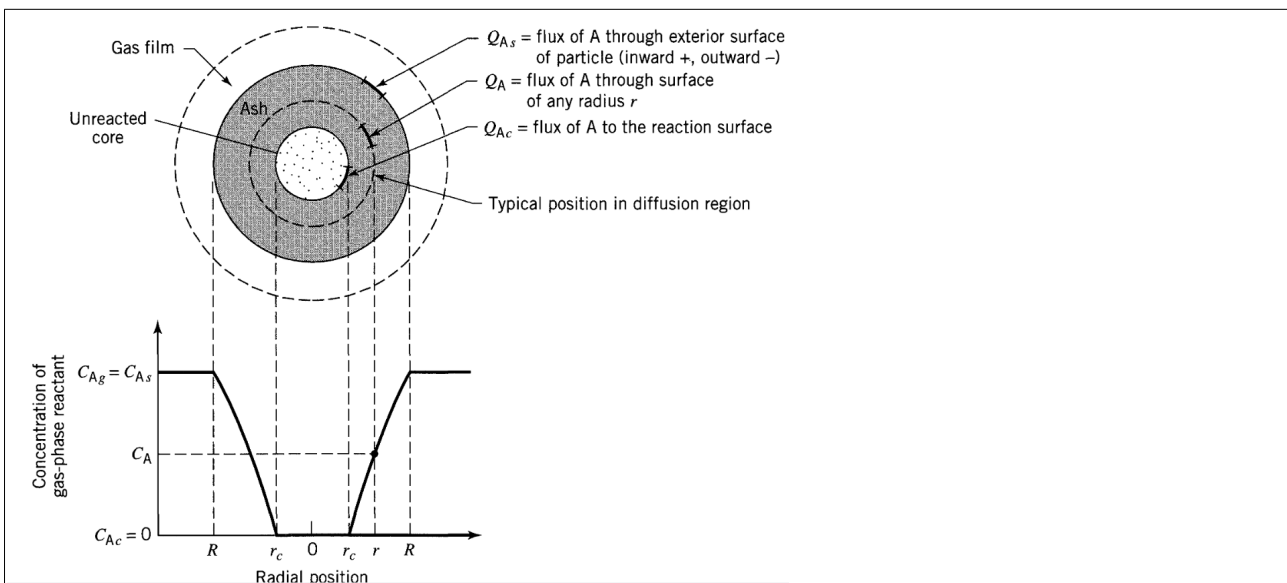
**B. Réaction contrôlée par la diffusion de A dans les cendres**

Dans ce type de contrôle, la diffusion de A dans les cendres est limitante.

B.1.a. Que peut-on dire de  $C_S$  et  $C_C$  ?

$C_S = C_e$  et  $C_C = 0$

B.1.b. Proposez un profil de concentration  $C = f(R)$  dans ce cas.



B.2  $F_A(R)$  représente le flux de A à une position R.

B.2.a. Exprimez  $F_A(R)$  en fonction de  $D_e$ , R, et C. (eq. 4)

On a :

$$F_A = 4\pi R^2 \cdot D_e \cdot \frac{dC}{dR} \quad (\text{Loi de Fick en géométrie sphérique})$$

B.2.b Que peut-on dire de  $F_A(R)$  en régime permanent ? En intégrant la relation précédente, en déduire une expression de  $F_A(R)$  en fonction de  $D_e$ ,  $R_0$ ,  $R_c$  et  $C_e$ .

$F_A(R)$  est constant quelque soit R. On peut donc séparer les variables et intégrer la relation précédente :

$$\frac{F_A}{D_e} \cdot \int_{R_0}^{R_c} \frac{dR}{4\pi R^2} = \int_{C_e}^0 dC \quad \text{Donc } \frac{F_A}{4\pi D_e} \cdot \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_c} \right) = -C_e$$

$$\text{Ou encore : } F_A = 4\pi D_e \cdot C_e \cdot \frac{R_c \cdot R_0}{R_0 - R_c}$$

B.3. en raisonnant similairement à la question A.2.b., exprimez  $F_A$  en fonction de  $\frac{dR}{dt}$ . **(eq. 5)**

$$\text{On a à nouveau : } F_A = \frac{-1}{\nu} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{-4\pi \cdot R^2}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR}{dt}$$

B.4. En intégrant la relation obtenue grâce à l'eq. 4 et eq. 5, montrer que

$$\frac{t}{\tau_2} = \left[ 1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B) \right]. \text{ On donnera également l'expression de } \tau_2.$$

On combine les eq. 4 et eq. 5 :

$$- \int_{R_0}^{R_c} \frac{R_c}{R_0} \cdot (R_0 - R) \cdot dR = \frac{\nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e}{\rho_B} \cdot \int_0^t dt$$

Or

$$- \int_{R_0}^{R_c} \frac{R_c}{R_0} \cdot (R_0 - R) \cdot dR = \int_{R_0}^{R_c} R \cdot dR - \frac{1}{R_0} \cdot \int_{R_0}^{R_c} R^2 \cdot dR = \frac{R_0^2 - R_c^2}{2} - \frac{1}{R_0} \cdot \frac{R_0^3 - R_c^3}{3}$$

Donc

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{\nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e} \cdot \left( \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{R_c}{R_0} \right)^2 \right] - \frac{1}{3} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{R_c}{R_0} \right)^3 \right] \right)$$

D'où :

$$t = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e} \cdot \left[ 1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{2/3} + 2 \cdot (1 - X_B) \right]$$

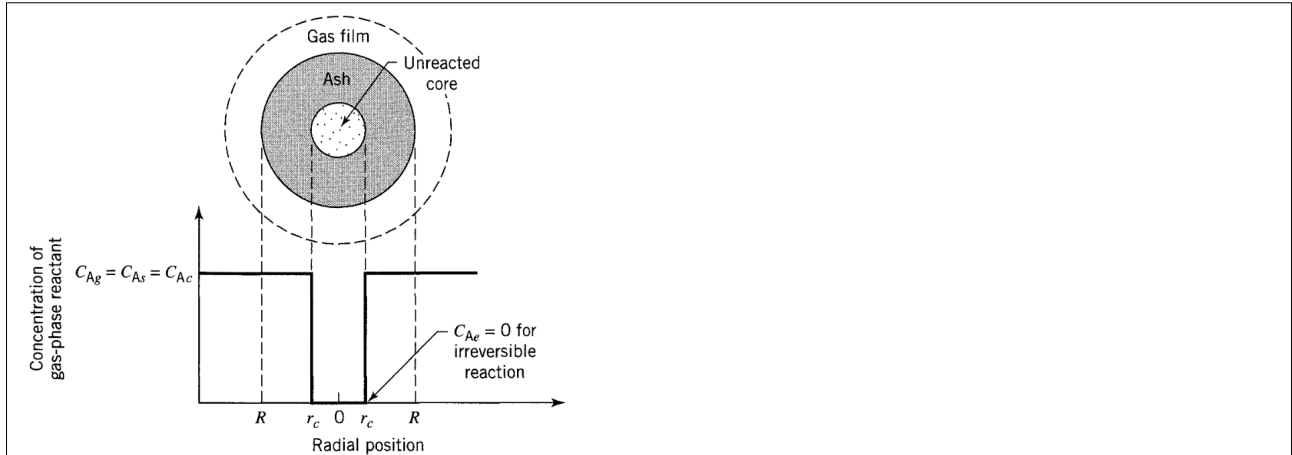
### C. Réaction contrôlée par la réaction chimique

Cette fois, la réaction chimique est la seule étape limitante.

C.1.a. Que peut-on dire de  $C_S$  et  $C_C$  ?

$$C_S = C_C = C_e$$

C.1.b. Proposez un profil de concentration  $C = f(R)$  dans ce cas.



C.2. En raisonnant encore sur  $F_A$ , montrer que  $\frac{t}{\tau_3} = \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$  (on donnera l'expression de  $\tau_3$ )

$$\text{On a cette fois : } F_A = 4\pi R_c^2 \cdot k'' \cdot C_e^n = \frac{-4\pi \cdot R_c^2}{\nu} \cdot \frac{\rho_B}{M_B} \cdot \frac{dR}{dt}$$

(le flux est consommé par la réaction, de loi de vitesse  $k'' C_e^n$ , et on exprime à nouveau  $F_A$  en fonction de  $\frac{dn_B}{dt}$ )

On intègre et on obtient :

$$t = \int_0^t dt = -\frac{\rho_B}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n} \cdot \int_{R_0}^{R_c} dR = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n} \cdot \left(1 - \frac{R_c}{R_0}\right)$$

$$t = \tau_3 \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] \text{ avec } \tau_3 = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k'' \cdot C_e^n}$$

### D. Quelques applications

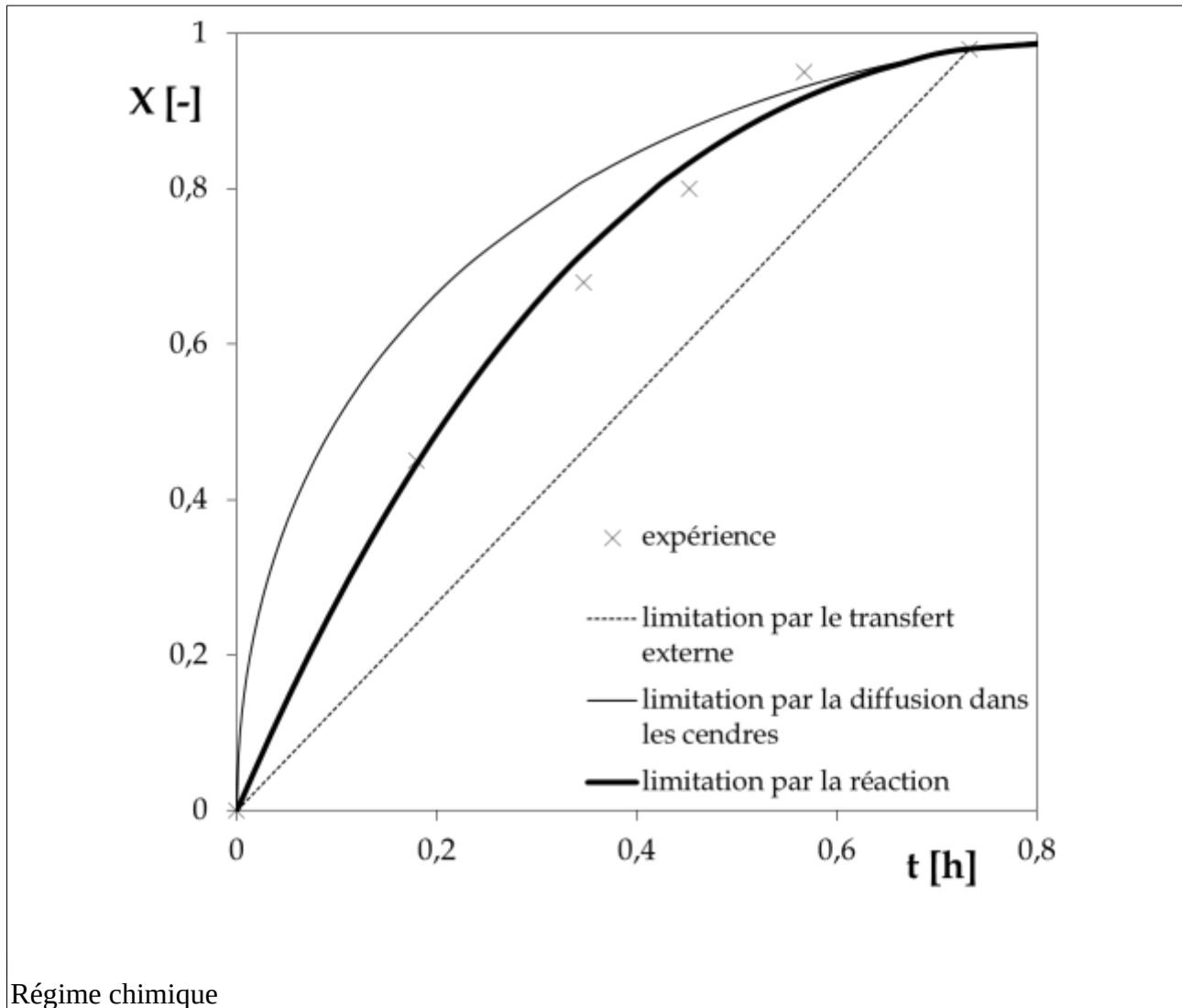
#### D.1 réduction de particules sphériques de $UO_3$

On se place dans le modèle du coeur rétrécissant.  $UO_{3(s)}$  réagit avec une atmosphère réductrice et forme  $UO_{2(s)}$

Les données expérimentales sont résumées dans le tableau suivant :

|            |       |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temps (h)  | 0,180 | 0,347 | 0,453 | 0,567 | 0,733 |
| conversion | 0,45  | 0,68  | 0,80  | 0,95  | 0,98  |

Quel est le régime limitant ?



### D.2 Réacteur piston avec distribution de taille des grains

Une poudre solide contient : 10% (en masse) de particules de  $100 \mu\text{m}$  ; 40% de  $200 \mu\text{m}$  ; 30% de  $300 \mu\text{m}$  ; 20% de  $400 \mu\text{m}$ . Une expérience de laboratoire montre que les particules de taille constante réagissent en régime chimique avec le réactif gazeux ; le temps de consommation totale étant de 25 s pour un lot de particules de  $250 \mu\text{m}$ . On veut convertir la poudre dans un réacteur à écoulement piston du solide, fonctionnant dans les mêmes conditions que pour l'expérience de laboratoire et avec un temps de séjour de 15 s.

Quel sera le taux de conversion moyen du solide ?

*N.B. Dans le cas du régime chimique (étape limitante est la réaction chimique),  $\tau_3$  est proportionnel à  $R_0$*

En régime chimique, le temps de conversion complète est proportionnel à la taille des particules, de sorte que les temps de réaction pour les particules de 100, 200, 300 et 400  $\mu\text{m}$  sont respectivement de 10, 20, 30 et 40 s. De plus en régime chimique,

$$1 - X_B = \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \text{ et } X_B = 1 \text{ pour } t > \tau$$

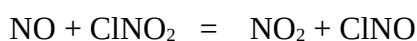
D'où

$$1 - X_B = 0,10 \times 0 + 0,40 \times \left(1 - \frac{15}{20}\right)^3 + 0,30 \times \left(1 - \frac{15}{30}\right)^3 + 0,20 \times \left(1 - \frac{15}{40}\right)^3 = 0,093$$

donc  $X_B = 0,907$

## Exercice 4 : Application de la théorie du complexe activé

On étudie la réaction suivante :



1. Rappeler les hypothèses de la théorie de l'état de transition.

cf. cours.

2. Rappeler l'expression de l'équation d'Eyring-Polanyi. En quelle année (à 5 ans près) celle-ci a été établie ? Quelle est la principale différence avec celle d'Arrhénius ?

cf. cours.

3. la constante de vitesse de cette réaction a été étudiée en fonction de la température. Les données expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous :

| Température (K) | 303               | 312                | 323                | 333                | 345                |
|-----------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| k               | $9,0 \times 10^6$ | $12,4 \times 10^6$ | $18,0 \times 10^6$ | $24,8 \times 10^6$ | $35,0 \times 10^6$ |

3.a. Déterminez  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ , et  $\Delta S^\ddagger$  à 323 K

L'équation d'Eyring-Polanyi peut se mettre sous la forme :

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta^\ddagger S}{R} - \frac{\Delta^\ddagger H}{RT}$$

On trace donc  $\ln \frac{k}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

