

**APPLICATIONS DIRECTES :****1. Loi d'Arrhenius**

Soit la réaction :  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . On mesure la valeur de la constante cinétique de réaction en fonction de la température :

$\theta(\text{°C})$	0	10	20	40	60
k	1	2,08	4,38	16,2	30,95

Rappeler la loi d'Arrhénius.

Montrer que  $\ln(k) = f(1/T)$  est une fonction affine, dont on précisera la pente et l'ordonnée à l'origine. Tracer cette fonction et en déduire l'énergie d'activation de la réaction.

**2. Cinétique d'ordre 1**

Soit une réaction  $A \rightarrow B$  d'ordre 1.

Exprimer la loi de vitesse  $r$  en fonction de  $[A]$  concentration instantanée de A de deux manières différentes.

Montrer que  $[A]$  est solution d'une équation différentielle d'ordre 1.

La résoudre.

Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est obtenu lorsque la moitié des réactifs a disparu. Donner l'expression de  $t_{1/2}$ .

On mesure à 25°C un temps de demi-réaction de 10 min. Calculer la constante de vitesse.

Calculer le temps au bout duquel le taux de transformation est de 90% à la même température.

**3. Dégénérescence de l'ordre**

On considère la réaction :  $\alpha A + \beta B \rightarrow \text{produits}$ .

L'ordre partiel par rapport à A vaut  $p$ , par rapport à B,  $q$ .

- a. Quel est l'ordre global de la réaction ? Ecrire la loi de vitesse.
- b. Effectuer un bilan de matière

On suppose que la concentration initiale en B est très supérieure à celle de A.

- c. Que peut-on en déduire quant au rapport des concentrations de A et B à un instant quelconque ? Que peut-on en déduire pour la concentration en B au cours du temps ? Comment peut alors s'écrire la loi de vitesse ? On introduira une constante K.

On se place dans le cas précédent de dégénérescence de l'ordre, et on trouve  $p = 2$ .

- d. En déduire l'équation différentielle dont  $[A](t)$  est solution.
- e. La résoudre. On pose  $[A]_0$ , la concentration initiale de A.
- f. Exprimer le temps de  $\frac{1}{2}$  réaction en fonction de K,  $[A]_0$ , et  $\alpha$ .

On double la concentration de B.

- g. Exprimer K' en fonction de K et q.

Dans cette situation le temps de  $\frac{1}{2}$  réaction précédent est divisé par 2.

- h. En déduire q, puis l'ordre global de la réaction.

**4. Bilan de matière sur une opération unitaire continue**

La rectification est l'opération industrielle de distillation qui consiste à séparer plusieurs constituants d'un mélange liquide. L'opération est menée dans une colonne à distiller.

De l'éthanol aqueux (47,1 % en masse d'éthanol) est introduit dans une colonne à distillée avec un débit massique  $D_{mA} = 2,78 \text{ kg.h}^{-1}$ .

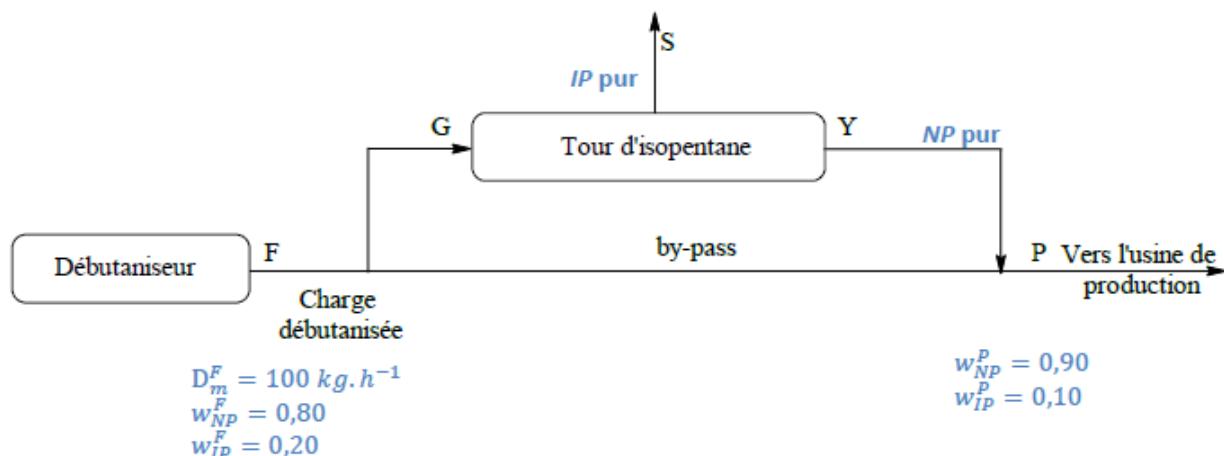
Le distillat est obtenu en haut de la colonne, de fraction massique en éthanol égale à 0,907 avec un débit massique  $D_{m,d} = 1,34 \text{ kg.h}^{-1}$ .

La fraction la moins volatile se trouve en bas de la colonne. On demande de déterminer le débit massique de cette fraction moins volatile ainsi que la fraction massique en éthanol qu'elle contient.

### 5. Bilan de matière dans un by-pass

Après élimination du butane dans un débutaniseur, la préparation de la charge d'une usine de production d'essence nécessite de concentrer le *n*-pentane en retirant une partie de l'isopentane *IP* (ou 2-méthylbutane) qu'il contient. Pour cela, une partie du flux en sortie du débutaniseur est dévié dans une unité éliminant l'isopentane *IP*, le reste du flux poursuivant son écoulement dans un by-pass (court-circuit). Le procédé schématisé ci-dessous est supposé fonctionner en régime permanent.

Déterminer la fraction du flux d'essence débutanisée qui doit être orientée vers la tour d'isopentane.



### 6. Combustion complète du méthane

La combustion du méthane est menée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime stationnaire. Ce réacteur est alimenté en continu par  $15 \text{ mol.h}^{-1}$  de méthane,  $35 \text{ mol.h}^{-1}$  de dioxygène pur et  $5 \text{ mol.h}^{-1}$  de vapeur d'eau.

- Écrire l'équation de la réaction de combustion complète du méthane  $\text{CH}_4$ , l'eau étant formée à l'état de vapeur.
- Identifier le réactif limitant dans ces conditions.
- Pour un taux de conversion de 80 % du réactif limitant, calculer les débits molaires sortants du réacteur. En déduire la composition du gaz en sortie du réacteur exprimée en fractions molaires.
- Mêmes questions dans le cas où la transformation est totale.

### 7. Oxydation de l'ion iodure par le thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$ )

Données :  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$

- Déterminer le nombre d'oxydation de l'iode I, dans le couple  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ . Ecrire la  $\frac{1}{2}$  équation d'oxydoréduction.
- Déterminer le nombre d'oxydation du soufre S, dans le couple  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ . Ecrire la  $\frac{1}{2}$  équation d'oxydoréduction.
- Ecrire l'équation d'oxydation de l'ion iodure  $\text{I}^-$  par l'ion thiosulfate.

Dans un réacteur ouvert, on appelle  $F_0$  le débit molaire entrant d'ion iodure et  $F_1$  le débit molaire entrant d'ion thiosulfate. Le réactif limitant étant l'ion iodure, on appelle X son taux de conversion.

- d. Rappeler la définition de X.
- e. Exprimer les débits molaires sortant de toutes les espèces en fonction de X,  $F_1$  et  $F_o$
- f. En généralisant les relations obtenues, montrer que  $F_{is}$ , débit molaire sortant d'une espèce i du mélange, peut s'écrire  $F_{is} = F_{ie} - \frac{v_i}{v_A} X_A F_A$ , où A est une espèce du mélange,  $F_A$  son débit molaire et v le coefficient stoechiométrique algébrique respectif.

### **8. Dimensionnement d'un RPAC**

Soit un RPAC siège de la réaction  $A \rightarrow B$ , d'ordre 2.

La constante de vitesse est égale à  $k = 0,28 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  à la température de fonctionnement stationnaire du réacteur.

Le débit volumique de  $Q = 0,25 \text{ L.min}^{-1}$  est conservé entre l'entrée et la sortie.

Le flux molaire du réactif A à l'entrée  $F_{Ae} = 0,50 \text{ mol.min}^{-1}$ .

Déterminer le volume du réacteur pour permettre un taux de conversion de 75%.

Déterminer le temps de passage dans le réacteur.

### **9. Dimensionnement d'un réacteur piston isotherme**

On reprend les mêmes hypothèses que dans l'exercice précédent, mais on suppose que le réacteur est à piston.

Déterminer le volume du réacteur pour permettre un taux de conversion de 75%.

Déterminer le temps de passage dans le réacteur. Conclure.

### **10. Bilan de matière en réacteur ouvert**

On souhaite fabriquer un produit P par la réaction en solution aqueuse  $A + B \rightarrow P$ . Pour cela on utilise un réacteur parfaitement agité continu fonctionnant à  $40^\circ\text{C}$ , qu'on alimente simultanément avec un débit de volume  $2Q/3$  de solution A, de concentration  $C_{Ae} = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et avec un débit  $Q/3$  de solution B à la concentration  $C_{Be} = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour les applications numériques on prendra  $Q = 0,70 \text{ L.s}^{-1}$ .

1. Déterminer les flux molaires en entrée de A et B.

Compte tenu du réacteur et du débit de volume Q choisi, le taux de conversion de A est  $X_A = 0,6$ .

2. Effectuer un bilan de matière pour déterminer les flux molaires de A, B et P dans et en sortie du réacteur.

3. En déduire les concentrations  $C_A$ ,  $C_B$  et  $C_P$  dans le réacteur.

La cinétique de la réaction s'écrit  $r = k C_A C_B$  avec  $k = 0,910 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  à la température de la réaction.

4. Exprimer r en fonction de flux molaire de A en entrée,  $X_A$  et du volume du réacteur.

5. Calculer le volume du réacteur.

6. Déterminer le temps de passage dans ce réacteur.

7. On suppose maintenant que le réacteur est à piston. Calculer le volume du réacteur. Déterminer le temps de passage dans ce réacteur. Conclure

### **11. Bilan thermique en réacteur adiabatique**

On s'intéresse à une réaction d'isomérisation en phase liquide :  $A \rightarrow B$ . La cinétique est d'ordre 1 par rapport à A.

Elle est conduite en RPAC avec une alimentation en A à la concentration  $C_{AE} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$  et une température d'entrée  $T_E = 300 \text{ K}$ .

En mode adiabatique, on trouve une conversion en sortie de 50 % avec un temps de passage  $\tau = 4$  minutes et une température de sortie  $T_S = 350 \text{ K}$ .

1. Calculer k à 350 K

2. La réaction se fait en milieu aqueux. Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_rH^\circ(350\text{ K})$ .

## 12. Bilan thermique

Dans un réacteur parfaitement agité continu, on met en œuvre la réaction non renversable en phase gazeuse  $A \rightarrow B$ . Le réactif A entre pur à  $T_E = 700\text{ K}$  dans le réacteur avec un débit molaire de  $60,0\text{ mol.h}^{-1}$ . A la sortie du réacteur, le taux de conversion de A est de 70%.

La paroi du réacteur est maintenue à  $700\text{ K}$  et, dans ces conditions, les pertes thermiques sont proportionnelles à l'écart de température entre le mélange et la paroi avec un coefficient de proportionnalité  $K = 15,0\text{ W.K}^{-1}$ .

On donne à  $700\text{ K}$ , valeurs supposées constantes dans un certain intervalle autour de  $700\text{ K}$  :

$$\Delta_rH = -35,0\text{ kJ.mol}^{-1}; C_{pmA} = 126\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; C_{pmB} = 135\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

A partir d'un bilan d'énergie, calculer la température de sortie des gaz.

## EXERCICES

### I. Hydrolyse d'un chlorure d'alcane

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse :  $\text{RCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ .

On réalise une solution de concentration  $C_o$  de  $\text{RCl}$  à la température  $\theta$ . On effectue à divers instants  $t$ , des prises de  $5\text{ cm}^3$  et l'on dose l'acide formé par de la soude de concentration  $1,25 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ . Soit  $v$  le volume à l'équivalence :

$$\theta = 25^\circ\text{C} \text{ et } C_o = 0,076\text{ mol.L}^{-1}$$

$t\text{ (h)}$	4,0	12,0	29,5	48,5
$v\text{ (cm}^3)$	3,75	10,00	18,90	24,25

$$\theta = 8^\circ\text{C} \text{ et } C_o = 0,094\text{ mol.L}^{-1}$$

$t\text{ (h)}$	35,5	126,5	276,5
$v\text{ (cm}^3)$	3,95	12,15	21,75

- Effectuer un bilan en concentration pour la réaction étudiée.
- Ecrire la réaction de dosage. Déterminer la concentration en acide au cours du temps pour toutes les données. En déduire la concentration en  $\text{RCl}$  au cours du temps.
- Montrer que ces lois sont compatibles avec un ordre 1 par rapport à  $\text{RCl}$ . Calculer les constantes de vitesse à  $8$  et  $25^\circ\text{C}$ .
- Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence (ou facteur préexponentiel)

### II. Comparaison de volume de réacteurs

Au laboratoire, on étudie une réaction en phase liquide  $A + B \rightarrow P$  en réacteur fermé. La cinétique obtenue s'écrit  $r = k C_A C_B$  avec  $k = 150\text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$  à  $45^\circ\text{C}$ . L'énergie d'activation de cette réaction est égale à  $61,0\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

- Rappeler l'expression de  $k$  en fonction de la température. Calculer la valeur de  $k$  à  $60^\circ\text{C}$ .

Pour le réacteur industriel, on dispose d'une solution d'alimentation  $C_{A0} = C_{B0} = 1,20\text{ mol.L}^{-1}$  et on souhaite exploiter industriellement un réacteur piston isotherme à  $60^\circ\text{C}$  en régime permanent avec un débit d'alimentation  $Q_v = 1\text{ m}^3.\text{h}^{-1}$

- Calculer le volume  $V_p$  de réacteur nécessaire pour avoir un taux de conversion de A de 80,0 %.

On passe maintenant en réacteur parfaitement agité continu en régime permanent avec le même débit d'alimentation et à la même température.

- Calculer le volume  $V_A$  de réacteur pour obtenir le même taux de conversion de A.

- A quelle température faudrait-il fonctionner dans un réacteur parfaitement agité continu de volume  $V_p$  pour obtenir le même taux de conversion de A avec le même débit d'alimentation ?

### **III. Bilan thermique dans un RPAC**

On alimente un réacteur parfaitement agité continu de volume 6,00 L avec une solution aqueuse à 20°C d'un composé A de concentration 0,700 mol.L<sup>-1</sup>.

Il s'y déroule une réaction d'ordre 2, de stoechiométrie 2A → B + C, avec un taux de conversion de 85% lorsque le débit d'alimentation est de 45,0 L.h<sup>-1</sup> de solution.

Pour maintenir le réacteur à 60°C, un système de refroidissement absorbe 22,0 kJ.h<sup>-1</sup>. Du point de vue thermique, la solution aqueuse est assimilée à de l'eau de capacité thermique 4,18 kJ.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

1. Calculer la valeur de la constante de vitesse à 60°C.
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction.

Le coefficient d'échange thermique entre la solution dans le réacteur et l'eau de refroidissement initialement à 20°C vaut 5,0 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>.

3. Déterminer la surface d'échange totale nécessaire pour assurer le fonctionnement isotherme du réacteur.

### **IV. Etude d'une réaction d'isomérisation**

On s'intéresse à une réaction d'isomérisation en phase liquide : A → B. La cinétique est d'ordre 1 par rapport à A. Elle est conduite en RPAC avec une alimentation en A à la concentration C<sub>A,E</sub> = 2 mol L<sup>-1</sup> et une température d'entrée T<sub>E</sub> = 300 K. En mode adiabatique, on trouve une conversion en sortie de 50 % avec un temps de passage  $\tau = 4$  minutes et une température de sortie T<sub>s</sub> = 350 K.

1. Calculer la valeur de la constante de vitesse à 350 K

La réaction se fait en milieu aqueux, de capacité thermique c = 4,18 kJ.kg.K<sup>-1</sup>.

2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 350K.

### **V. Point de fonctionnement d'un RPAC thermorégulé**

Le peroxyde de di-tertiobutyle (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (A) est une espèce chimique liquide susceptible de se décomposer thermiquement. L'équation de la réaction peut se mettre sous la forme A → 2 R. La loi de vitesse d'ordre 1 est associée à une constante de vitesse k(T) dont les paramètres d'Arrhenius sont k<sub>0</sub> = 1015 s<sup>-1</sup> et E<sub>a</sub> = 157 kJ·mol<sup>-1</sup>.

La transformation se déroule dans un petit réacteur parfaitement agité continu sphérique de diamètre Φ = 10 cm, que l'on alimente en continu avec du peroxyde de di-tertiobutyle pur, à une température d'entrée T<sub>e</sub> ajustable avec un débit volumique de 3 L.h<sup>-1</sup>. Le temps de passage  $\tau = 600$  s. Le réacteur échange un transfert thermique à travers une double enveloppe maintenue à température T<sub>0</sub> = 20°C, d'aire S. Le coefficient d'échange conducto-convectif vaut h = 80 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>.

1. Déterminer les équations littérales et numériques des courbes X = f(T) où X est le taux de conversion du peroxyde de di-tertiobutyle à partir d'un bilan de matière d'une part, et d'un bilan d'énergie d'autre part.
2. En exploitant la courbe issue du bilan de matière fournie plus bas, déterminer les points de fonctionnement du réacteur pour une température d'entrée T<sub>e</sub> = 300K, 500K et 700K.
3. Montrer que la comparaison des pentes des deux courbes X<sub>A,S</sub> = f(T<sub>s</sub>) permet de déterminer la stabilité des points de fonctionnement déterminés précédemment. Discuter de la stabilité des points de fonctionnement d'un point de vue analytique et graphique.
4. On choisit une température d'entrée T<sub>e</sub> = 700 K, mais on diminue la concentration initiale C<sub>A,0</sub> par dilution du réactif avec de l'eau. Déterminer la concentration C<sub>A,0</sub> qui permet d'obtenir, pour une température d'entrée T<sub>e</sub> = 500 K, un taux de conversion X = 0,98 et une température de fonctionnement de 550 K. On supposera que la capacité thermique du milieu réactionnel ne varie pas lors de la dilution et que le débit volumique n'est pas modifié.

Données :

Enthalpie standard de réaction : ΔrH° = - 150 kJ.mol<sup>-1</sup>

Masse volumique du milieu réactionnel supposée constante :  $\rho = 900 \text{ kg.m}^{-3}$

Capacité thermique massique du milieu réactionnel :  $c = 2,1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Masse molaire du peroxyde de di-tertiobutyle :  $MA = 146 \text{ g.mol}^{-1}$

