

TD 18 groupe 9
exercice 1.

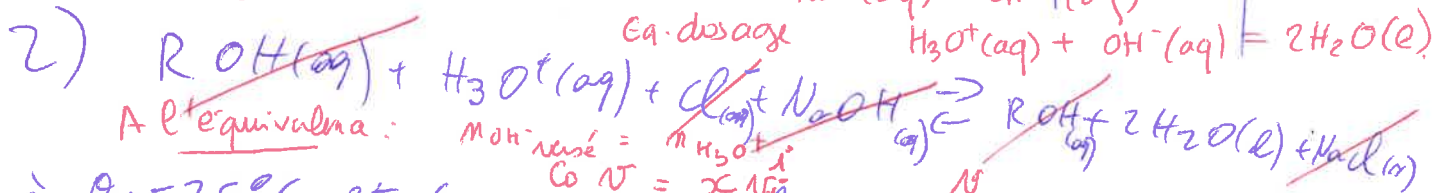
1)



état initial	C_0	Excès	Σ	Σ	Σ
à t	$C_0 - x$	Excès $-2x$	x	x	x

1) double = NaOH en solution = $Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Eq. dosage



A l'équivalence:

$$M_{OH^-} \text{ mesuré} = n_{H_3O^+}$$

$$C_0 V = x V_0$$

à $\theta_1 = 25^\circ C$ et $C_0 = 0,076 \text{ mol.L}^{-1}$

$$V_1 = 5 \text{ cm}^3$$

t (h)	4	12	29,5	48,5
v (cm ³)	3,75	10	18,9	24,25
$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	$9,4 \times 10^{-3}$	25×10^{-3}	47×10^{-3}	61×10^{-3}
$[RCl]$ (mol.L ⁻¹)	66×10^{-3}	51×10^{-3}	29×10^{-3}	15×10^{-3}

à $\theta_2 = 8^\circ C$ et $C_0 = 0,094 \text{ mol.L}^{-1}$

t (h)	35,5	126,5	276,5
v (cm ³)	3,95	12,15	21,75
$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	10×10^{-3}	30×10^{-3}	54×10^{-3}
$[RCl]$ (mol.L ⁻¹)	84×10^{-3}	64×10^{-3}	40×10^{-3}

3.) si la cinétique est d'ordre 1

$$r = \frac{-d[RCl]_t}{dt} \quad \text{et} \quad r = k[RCl]_t$$

P'on
$$\frac{d[RCl]_t}{[RCl]_t} = -k dt$$

$$\Leftrightarrow \ln [RCl]_t - \ln C_0 = -k t$$

$$\Leftrightarrow \ln [RCl]_t = \ln C_0 - k t$$

Eq. diff d'ordre 1
 Avec méthode → résolution directe

$$\frac{d[RCl]}{dt} + k[RCl] = 0$$

$$\rightarrow [RCl] = C_0 e^{-kt}$$

 direct!!!

Pour $\theta = \theta_1 = 25^\circ C$: $\ln [RCl]_t = a + b t$
 Par régression linéaire

$$r^2 = 0,997 > 0,99$$

Donc la réaction est bien un ordre 1

$$\ln [RCl]_t = -2,61 - 9 \times 10^{-6} t$$

Par identification $k_1 = -9 \times 10^{-6} s^{-1}$

en quelle unité
 avez-vous mis
 le temps pour
 faire la régression
 linéaire ??

→ Vous pouvez
 laisser t en h
 on obtient k en h⁻¹

Pour $\theta = \theta_2 = 80^\circ C$: $\ln [RCl]_t = a + b t$, par régression linéaire :

$$r^2 = 0,9995 > 0,99$$
, donc la réaction est bien un ordre 1

et
$$\ln [RCl]_t = -2,364 - 8,6 \times 10^{-7} t$$

Par identification $k = -8,6 \times 10^{-7} s^{-1}$

4)
$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\Leftrightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

Par régression linéaire :

$$r^2 = 1$$
 (normal il n'y a que 2 points) ben oui !!

$$\ln(k) = 27,2 - 11565,9$$

Par identification : $A = e^{27,2} = 6,5 \times 10^{11} s^{-1}$

$$E_a = +11565,9 \times \underbrace{8,314}_R = 96 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ OK! !}$$

utile : résoudre le système...

TD 18 : EXERCICE 02 · CRP 07

Rédigé davantage

1) Expression de k en fonction de T à 2 à 4

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

avec E_a : énergie d'activation (J)

T : Température (K)

k : constante de vitesse ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot \text{unité de temps}^{-1}$)

k_0 : Facteur pré-exponentiel (m même unité que k)

On pose :

$$k_1 = k(T_1 = 45^\circ C) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

$$k_2 = k(T_2 = 60^\circ C) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \Rightarrow k_2 = k_1 e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$(AH) : k_2 = 150 e^{\frac{81.10^3}{8.314} \left(\frac{1}{45+273} - \frac{1}{60+273} \right)}$$

$$k_2 = 424 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

2) Calcul du volume V_p . Schéma reacteur piston ?



$$r = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dt} \right) = k C_A(u) C_B(u)$$

$$\bar{a} \times dx \quad F_{A1}(u+du) = F_{Ae}(x) - \left(\frac{dV}{dt} \right) (x)$$

$$\text{avec } F_{A1}(u+du) = F_{Ae} (1 - x(u+du)) = F_{Ae} (1 - x(u) - k C_A(u) C_B(u) dV)$$

$$F_{Ae} \underbrace{(x(u+du) - x(u))}_{dx} = k C_A(u) C_B(u) dV, \quad C_x(u) = \frac{F_{Ae}}{Dv} (1 - x(u))$$

$$C_A(u) = C_B(x)$$

$$F_{Ae} dx = k \frac{F_{Ae}^2}{Dv^2} (1-x)^2 dV$$

$$F_{Ae} = C_{A0} Dv$$

$$V_p = \int_{V(0)=0}^{V(x_s) \neq} dV = \int_0^{x_s} \frac{Dv}{k C_{A0}} \frac{dx}{(1-x)^2} = \frac{Dv}{k C_{A0}} \left[\frac{1}{1-x} \right]_0^{x_s=0,8}$$

$$\textcircled{\text{AII}} : V_p = \frac{1/60}{424 \times 1,20} \left[\frac{1}{0,2} - 1 \right]$$

$$V_p = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,131 \text{ L}$$

3) Volume de V_A : | Pour la matière pour le RPAC $A + B \rightarrow$
 $F_{Ae} - \frac{dI}{dt}$ $F_{Ae} - \frac{dI}{dt}$
 $C_A = C_B$

$$r = k C_A C_B = \frac{1}{V_A} \frac{dI}{dt} = \frac{1}{V_A} \times F_{Ae}$$

$$\Rightarrow V_A = \frac{x F_{Ae}}{k C_A^2} = \frac{x F_{Ae}}{k \frac{F_{Ae}^2}{Dv^2} (1-x)^2} = \frac{Dv^2}{k F_{Ae}} \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$V_A = \frac{Dv}{k C_{A0}} \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\textcircled{\text{AII}} : V_A = \frac{1/60}{424 \times 1,20} \left(\frac{0,8}{(0,2)^2} \right)$$

$$V_A = 6,55 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,655 \text{ L}$$

4) Température T' :

$$V_p = \frac{Dv}{k C_{A0}} \frac{x}{(1-x)^2} \Rightarrow k' = \frac{Dv}{V_p C_{A0}} \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$k' = \frac{1/60}{1,31 \cdot 10^{-4} \times 1,20} \cdot \frac{0,8}{0,2^2} = 2120 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

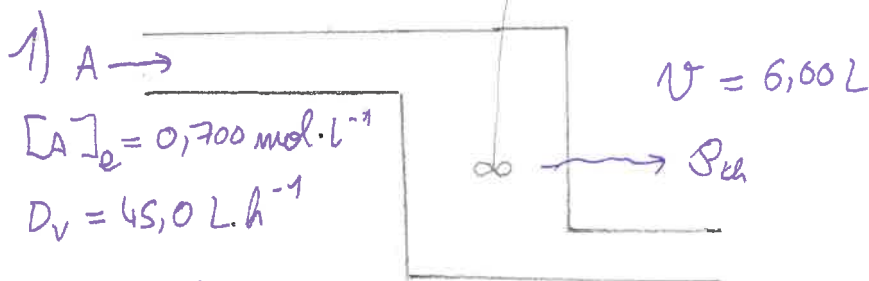
$$\ln \frac{k}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Arrhenius}$$

$$1/T' = \frac{R}{E_a} \ln \left(\frac{k}{k_1} \right) + \frac{1}{T_1} \Rightarrow T' = \frac{1}{\frac{1}{T_2} - \frac{R}{E_a} \ln \left(\frac{k}{k_1} \right)}$$

$$\textcircled{\text{AII}} : T' = \frac{1}{\frac{1}{45+273} - \frac{8,314}{61 \cdot 10^3} \ln \left(\frac{2120}{150} \right)} = 359 \text{ K}$$

$$T' \approx 359 \text{ K} \quad \theta' = 86^\circ \text{C}$$

TD18 - Exercice III - groupe 1:



On établit un tableau d'avancement en flux molaire:

	$2A$	$\longrightarrow$	B	$+$	C
entrée	F_{Ae}		0		0
sortie + réacteur	$F_{As} = F_{Ae} - 2 \frac{d\xi}{dt}$		$\frac{d\xi}{dt}$		$\frac{d\xi}{dt}$

Ainsi, le taux de conversion s'exprime:

$$X = \frac{2 d\xi}{F_{Ae} dt}$$

d'où $\frac{d\xi}{dt} = \frac{X F_{Ae}}{2}$, avec $F_{Ae} = [A]_e D_v$, donc:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{X [A]_e D_v}{2}$$

Ensuite, par définition, la vitesse de la réaction s'écrit:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{X [A]_e D_v}{2 V}$$

De plus, la réaction est d'ordre 2, donc:

$$r = k [A]_s^2$$

d'où:

$$\frac{X [A]_e D_v}{2 V} = k [A]_s^2 \quad \text{et} \quad [A]_s = [A]_e (1-X)$$

$$k = \frac{X D_v}{2 V [A]_e (1-X)^2}$$

Numériquement:

$$k = \frac{0,85 \times 45,0}{2 \times 6,00 \times 0,700 (1-0,85)^2}$$

$$\Rightarrow k = 202 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{arr}$$

$$2) -P_{th} = \frac{dQ}{dt} \Delta T H^{\circ} + D_{m \text{ eau}} (T_s - T_e) \quad \text{Attention vous n'avez pas tenu compte du fait que la température d'entrée des réactifs est de 20°C}$$

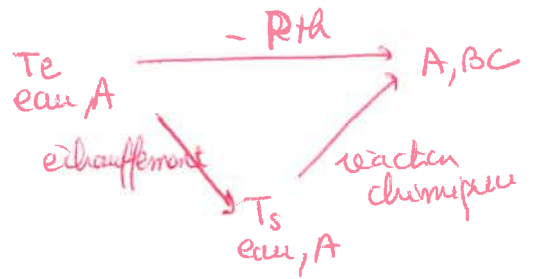
$$\Rightarrow \Delta T H^{\circ} = \frac{-2}{\times [A]_{e} D_v} P_{th}$$

Numériquement:

$$\Delta T H^{\circ} = \frac{-2}{0,85 \times 0,700 \times 45,0} \times 22 \times 10^3$$

d'où:

$$\Delta T H^{\circ} = -1,6 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$



3) On note α le coefficient d'échange thermique entre la solution dans le réacteur et l'eau de refroidissement:

alors:

$$P_{th} = \lambda S \Delta T$$

$$\Rightarrow S = \frac{P_{th}}{\lambda \Delta T}$$

$$\Rightarrow S = \frac{22,0 \times 10^3}{5 \times 40 \times 3600}$$

$$\Rightarrow S = 0,031 \text{ m}^2$$

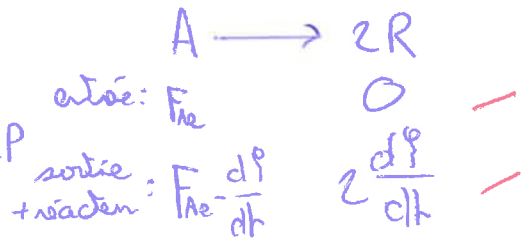
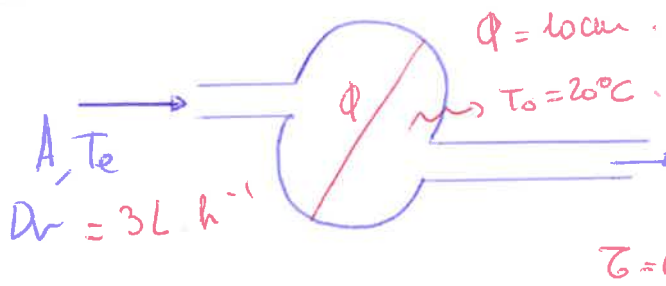
$$2) \Delta_r H^{\circ} = \frac{-P_{th} - D_{m \text{ eau}} (T_s - T_e)}{\times [A]_{e} D_v}$$

$$\Delta_r H^{\circ} = -2 \frac{(22 \text{ (kJ.h}^{-1}) + 1 \text{ (kg.L}^{-1}) \times 45 \text{ (L.h}^{-1}) \times 4,18 \text{ (kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1})} \times 40 \text{ (K)})}{0,85 \times 0,7 \text{ (mol.L}^{-1}) \times 45 \text{ (L.h}^{-1})}$$

$$\Delta_r H^{\circ} = 564 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Exercice V, TD 18, Groupe 11

Bon travail, une erreur de conversion de 200 à 2000.



en flux molaire.

Q1) Bilan de matière :

$$m_A(t+dt) - m_A(t) = \sum m_{Ae} - \sum m_{As} - dm_A$$

où $\sum m_{Ae}$ est le quantité du réactif A qui entre dans le réacteur pendant dt .

dm_A est le quantité de A qui réagit.

On est en régime stationnaire: $m_A(t+dt) = m_A(t)$

$$\text{Ainsi, } \underbrace{\frac{\sum m_{Ae}}{dt}}_{=F_{Ae}} - \underbrace{\frac{\sum m_{As}}{dt}}_{=F_{As}} - \frac{dP}{dt} = 0, \text{ d'où } F_{As} = F_{Ae} - \frac{dP}{dt}$$

$$\text{De plus, } \begin{cases} X_A = \frac{\frac{dP}{dt}}{F_{Ae}} \\ r = \frac{1}{V} \frac{dP}{dt} = k(T)[A]_s = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]_s \\ [A]_s = \frac{F_{As}}{Dr} \end{cases}$$

$$\text{Ainsi, } \frac{1}{V} \frac{dP}{dt} = \frac{1}{V} X_A F_{Ae} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [A]_s = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{F_{As}}{Dr} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{F_{Ae}(1-X_A)}{Dr}$$

$$\text{D'où } \frac{X_A F_{Ae}}{V} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \left(\frac{F_{Ae}}{Dr} - \frac{F_{Ae} X_A}{Dr} \right)$$

Exercice V, TD18, Groupe 11

Application numérique :

si T_e est en $^{\circ}\text{C}$ alors nous aurons T_s en $^{\circ}\text{C}$
si T_e est en K
 T_s en K.

$$X_A = \frac{80 \times (\pi \times 0,1^2) ((20+273)-T) + 900 \times \frac{2 \times 10^{-3}}{3600} \times 2,1 \times 10^3 (T_e - T)}{300 \times \frac{3 \times 10^{-3}}{3600} \times (-150 \times 10^3) \times \frac{1}{146 \times 10^{-3}}}$$

$$= \frac{2,51(293-T) + 1575(T_e - T)}{-771}$$

$$= -\frac{2,9 \times 293}{771} + \frac{2,51}{771} T - \frac{1575}{771} T_e + \frac{1575}{771} T$$

$$= -0,954 - 2,04 T_e + 2,04 T$$

Par $T_e = 300 \text{ K}$: $X_A = -0,954 + 2,04 T$

$T_e = 500 \text{ K}$: $X_A = -1,97 + 2,04 T$

$T_e = 700 \text{ K}$: $X_A = -2,38 + 2,04 T$

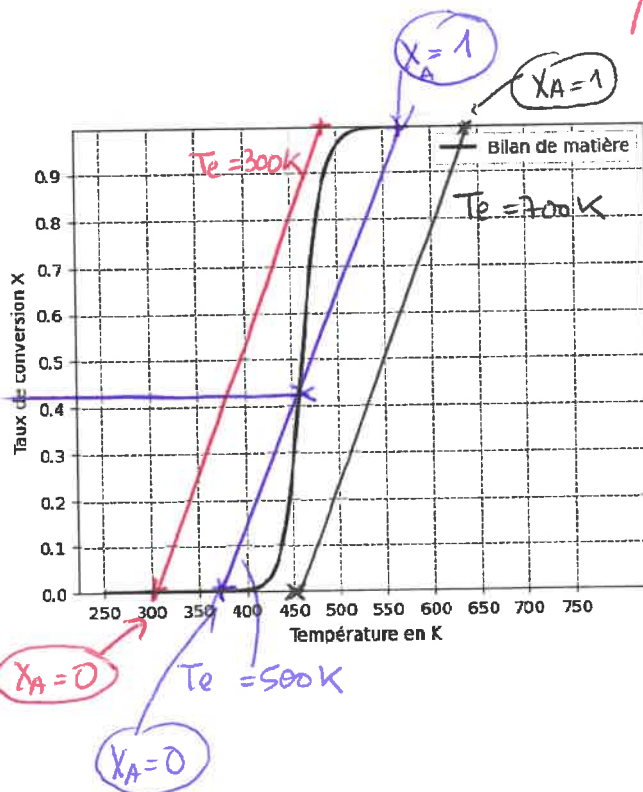
Δ unité SI du volume = m^3
de la masse = kg .

Q31

point de fonctionnement instable

$$0,42 = X_A$$

pas intéressant



Q41 On a vantage :

$$F_{\text{Ae}} \times \Delta_r H^\circ + p D_r c (T - T_e) = R S (T_0 - T)$$

$$\text{On } F_{\text{Ae}} = \frac{p D_r}{M} = C_{\text{A},0} D_r$$

Donc on isole $C_{\text{A},0}$:

$$C_{\text{A},0} = \frac{R S (T_0 - T) + p D_r c (T_e - T)}{D_r \times \Delta_r H^\circ}$$

$$= \frac{80 \times \pi \times 0,1^2 (293 - 550) + 900 \times 10^{-3} \times 2,1 \times 10^3 \times \frac{5}{3600} (500 - 550)}{\frac{1}{3600} \times 0,98 \times (-150 \times 10^3)}$$

$$= 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

IB