

2023/2024

Thème : Procédés industriels continus

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 :

$\theta(^{\circ}\text{C})$	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 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ d'ordre 1.

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

Montrer que $[\text{A}]$ 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 : $\alpha\text{A} + \beta\text{B} \rightarrow \text{produits}$.

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

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

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

- 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 $p = 2$.

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

On double la concentration de B.

- Exprimer K' en fonction de K et q .

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

- 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 $A = 2,78 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

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

La fraction la moins volatile se trouve en bas de la colonne. On demande de déterminer son débit massique B ainsi que la fraction massique en éthanol.

5. 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.

6. 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.

7. 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°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 $r = kC_A.C_B$ 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

8. 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 $\Delta_r H^\circ(350 \text{ K})$.

9. Bilan thermique

Dans un réacteur parfaitement agité continu, on met en œuvre la réaction non renversible 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 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 K , valeurs supposées constantes dans un certain intervalle autour de 700 K :

$$\Delta_r H = -35,0 \text{ kJ.}$$

$$\text{mol}^{-1}; C_{pmA} = 126 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}; C_{pmB} = 135 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

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

EXERCICES

I. Cinétique de décomposition du pentaoxyde d'azote

Cette transformation est d'ordre 1 et suit l'équation de réaction : $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$.

Cette réaction est réalisée vers 160°C en phase gazeuse où on considère qu'elle est la seule à se produire. On admet de plus que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits et on note k la constante de vitesse. La réaction est étudiée dans un récipient de volume constant V .

À l'instant initial $t = 0$, on introduit N_2O_5 pur dans l'enceinte, à la « concentration »

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = n(\text{N}_2\text{O}_5)_0 / V. \text{ On note } P_0 \text{ la pression initiale dans l'enceinte.}$$

- Établir l'équation différentielle vérifiée par la « concentration » $[\text{N}_2\text{O}_5] = n(\text{N}_2\text{O}_5)/V$.
- Exprimer alors la « concentration » $[\text{N}_2\text{O}_5]$ en fonction de t , k et $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = n(\text{N}_2\text{O}_5)_0/V$.
- Exprimer alors la pression partielle $P(\text{N}_2\text{O}_5)$ en fonction de t , k et P_0 .

Pratiquement, il est extrêmement difficile de mesurer directement des pressions partielles, alors que la mesure de la pression totale est très facile.

- Montrer que la pression totale P en fonction de t , k et P_0 suit la loi :

$$P = (P_0 / 2) \cdot (5 - 3 \exp(-kt))$$

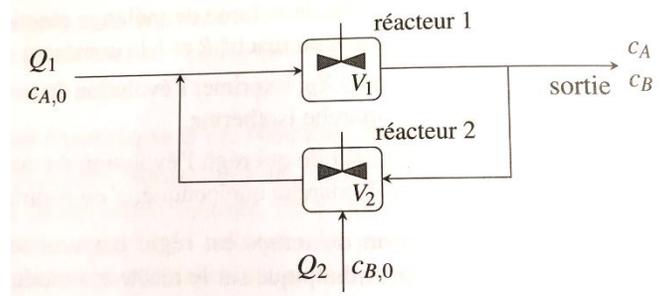
Des mesures manométriques au cours du temps de la pression totale, ont fourni le tableau de résultats suivants :

$t \text{ (s)}$	0	600	1200	2400	3600	4800
$P (\times 10^5 \text{ Pa})$	0,46	0,64	0,77	0,94	1,05	1,09

- Quelle expression doit-on tracer en fonction du temps afin d'obtenir une droite ? Valider l'ordre de réaction par régression linéaire.
- En déduire la valeur de la constante de vitesse k .
- Pour cette réaction, l'énergie d'activation est de 103 kJ.mol^{-1} . À quelle température faudrait-il réaliser la réaction si on veut que 95 % du réactif soit transformé au bout de 30 minutes ?
- À 200°C , il faut 3 minutes et 20 secondes pour que $2/3$ de N_2O_5 ait réagi. Calculer la valeur de la constante de vitesse à cette température. Calculer le temps de demi-réaction à cette température. Que deviendrait-il si on réalisait la même manipulation en doublant la pression initiale ?

II. Bilan de matière en RPAC

La réaction $A + B \rightarrow \text{produits}$ a lieu en phase liquide isotherme. Elle est d'ordre 1 par rapport à A et d'ordre 0 par rapport à B. La constante de vitesse $k = 1,0 \text{ h}^{-1}$ à la température de l'étude. On met en œuvre la réaction



dans le dispositif dont le schéma de procédé est donné ci-contre.

$Q_1 = 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $C_{A0} = 1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $Q_2 = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; $C_{B0} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 1,0 \text{ m}^3$; $V_2 = 0,5 \text{ m}^3$.

Le taux de recyclage est 1, c'est-à-dire que le débit volumique de recyclage qui alimente le réacteur 2 est égal au débit volumique de sortie du dispositif. Les concentrations en A et B restent égales à C_A et C_B .

L'installation fonctionne en régime permanent, les écoulements sont incompressibles.

1. Déterminer le débit volumique de chaque branche du dispositif en fonction de Q_1 et Q_2 .
2. Effectuer un bilan de matière sur A pour le réacteur 1, pour en déduire une relation entre C_A , C_{A0} , Q_1 , Q_2 , V_1 , k et C_{A2} la concentration de A en sortie du réacteur 2..
3. Idem pour le réacteur 2.
4. En déduire la valeur de C_A .
5. Quelle relation a-t-on entre la quantité consommée en A et celle consommée en B ? En déduire C_B .

III. Bilan thermique dans un RPAC :

Un laboratoire de TP de génie chimique doit mettre au point un réacteur continu parfaitement agité pour l'étude de la saponification de l'acétate d'éthyle, noté A par les ions hydroxyde, notés B. Tous les coefficients stœchiométriques sont égaux à 1.

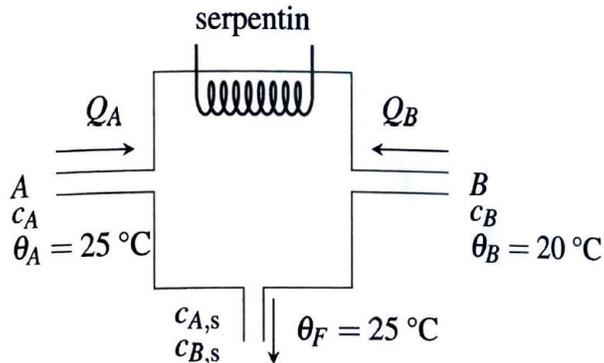
Dans le réacteur un serpentin de refroidissement immergé maintient la température constante à 25°C . On néglige l'échange thermique entre le réacteur et l'air.

Le volume du réacteur est $V_0 = 6,0 \text{ L}$.

La solution A est admise dans le réacteur avec un débit volumique $Q_A = 25 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à la concentration $c_A = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température $\theta_A = 25^\circ\text{C}$.

La solution B est admise dans le réacteur avec un débit volumique $Q_B = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à la concentration $c_B = 5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température $\theta_B = 20^\circ\text{C}$.

La constante de vitesse est $k = 0,11 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C , la réaction est d'ordre 1 par rapport à A et d'ordre 1 par rapport à B.



1. Calculer numériquement les débits molaires d'entrée de A et B.
2. Exprimer le débit molaire de sortie pour A et B en fonction des débits molaires d'entrée et de X, taux de conversion de A.
3. Déterminer l'équation à une inconnue qui permet de calculer X. La résolution donne $X = 0,93$.

L'enthalpie standard de la réaction est évaluée à $\Delta_r H^\circ = -41,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. A l'aide d'un bilan thermique, déterminer la puissance thermique fournie par le serpentin au contenu du réacteur. Du point de vue thermique, on considère que le contenu du réacteur est de l'eau.