

Exo 1 – Bilan de matière sur une opération unitaire continue

1. Le principe de conservation de la masse appliqué à l'unité globale s'écrit : $A + B = C + D$. Le principe de conservation de la masse appliqué à l'acide acétique s'écrit : $0,2A = 0,09D + 0,03C$. L'objectif est de calculer C et D .

Ainsi $A + B = (20/3)A - 3D + D$ conduit à : $D = 183 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ et $C = A + B - D = 117 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Il peut paraître surprenant d'avoir une teneur massique en extrait moins importante que la teneur en solution injectée. C'est le caractère continu du dispositif et le débit massique de sortie plus important qui explique l'efficacité de l'extraction. Le calcul du rendement illustre ce point.

2. Le rendement de l'extraction correspond à la masse d'acide par unité de temps qui quitte l'extracteur au niveau de l'extrait divisée par la masse d'acide par unité de temps qui entre dans l'extracteur. Ainsi le rendement est égal à : $0,09 \times 183 / (0,20 \times 100) = 0,82$ (82 %).

Exo 2 – Processus industriel de concentration du nitrate de potassium

1. Le bilan massique appliqué au dispositif global s'écrit : $A = C + V$.

Le bilan massique appliqué au nitrate de potassium pour le dispositif global s'écrit : $0,2A = 0,96C$ (l'évaporat ne contient que de l'eau). Ainsi : $C = 208 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$

2. On calcule le débit massique du courant d'évaporation : $V = A - C = 792 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$

Le bilan matière global sur la sous-unité cristallisateur conduit à : $B = C + L$ et le bilan matière appliqué au nitrate de potassium sur la sous-unité cristallisateur fournit : $0,5B = 0,96C + 0,174L$.

Ainsi $0,5(C + L) = 0,96C + 0,174L$ qui conduit à : $L = 294 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Exo 4 – Dimensionnement d'une surface d'échange

Fin ex 4 -

$$2 - \Delta_r H^\circ = \frac{2}{\text{C.A.C.K.A}} \left[\frac{\text{P.H.}}{Q} - \rho_{\text{cp}} (T_S - T_0) \right]$$

$$\text{AN} = \Delta_r H^\circ = \frac{2}{0,85 \times 0,7 \cdot 10^3} \left[\frac{22}{45} \cdot 10^3 - 10^3 \times 4,18 \times 10^3 \times 40 \right]$$

$$= \frac{2}{0,85 \times 0,7} \left[\frac{22}{45} - 4,18 \times 10^3 \times 40 \right]$$

hep) $\frac{22}{45}$ complètement négligeable!
Il y a certainement une erreur dans l'énoncé \rightarrow P.H. négligeable devant l'échauffement dû à la réact exoth!

$$\Delta_r H^\circ \approx \frac{2}{0,85 \times 0,7} \left[-4,18 \times 10^3 \times 40 \right]$$

$$\Delta_r H^\circ \approx 562 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

la régulation utilisée ici est inefficace!
Sans elle $T_S = 60^\circ\text{K}$ qd mt!

$$3 - \text{P.H.} = K S (T_S - T_{\text{ext}}) = K S \times 40$$

$$S = \frac{\text{P.H.}}{40 K} = \frac{22 \cdot 10^3}{3600 \times 40 \times 5} = 0,31 \text{ m}^2$$

Soit 1
hep) Réacteur cubique calorifugé sur 4 faces par ex :

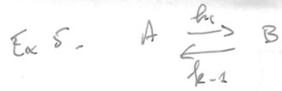
$$S = \frac{931}{4} = 232,75 \text{ m}^2$$



$$\text{soit } a = 0,77 \text{ m} \text{ donc } V = a^3 = 0,46 \text{ m}^3 = 460 \text{ L}$$

l'ODG m est par exadent comparable à l'insule ...

Exo 5 - Réaction réversible



1) Tableau d'avancement

entée	A	=	B
sortie	$F_{Ae} - F_{As}$	=	F_{Be}

On impose $x_A = x_B$ à l'éq. thermod.

$$K^o(T) = \frac{C_{Bs}}{C_{As}} = \frac{x_A C_{Ae}}{1 - x_A C_{Ae}} = \frac{x_{eq}}{1 - x_{eq}}$$

avec $F_{As} = F_{Ae}(1 - x_A)$
 $\frac{F_{Bs}}{C_{As}} = \frac{F_{Ae} x_A}{C_{Ae}(1 - x_A)}$ ($\nu_s = \nu_a$)

et $F_{Bs} = F_{Ae} x_A$
 $\frac{F_{Bs}}{C_{As}} = \frac{F_{Ae} x_A}{C_{Ae} x_A}$

donc
$$x_{eq} = \frac{K^o(T)}{1 + K^o(T)}$$

D'autre part, l'approche cinétique de l'équilibre thermod.
 $v = v_{disparit\ de\ A} = k_1 C_{As} - k_{-1} C_{Bs}$
 A l'éq. thermod. (qui n'est atteint que pour un temps de passage suffisamment grand $\tau \rightarrow +\infty$)

$v = 0$! au sein de A produit que consommé !

$$0 = k_1 C_{Ae}(1 - x_{eq}) - k_{-1} C_{Ae} x_{eq}$$

$$x_{eq} = \frac{k_1(T)}{k_1(T) + k_{-1}(T)} = \frac{K^o(T)}{1 + K^o(T)}$$

(2e) Autre approche rapide \rightarrow $K^o = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ car $v = 0 = k_1 C_{Ae} - k_{-1} C_{Be}$

(3e) On retrouvera sur les courbes x_A en f° de T des courbes

$$x_{eq}(T) = \frac{k_{1s}}{k_{1s} + k_{-1s}} < 1$$
 le taux maximal de conversion qu'on peut obtenir à T fixe
 au delà zones grisées inaccessibles thermodynamiquement!

Question supplémentaire :

établir une relat entre $\Delta_r H^o$, E_{a1} et E_{a-1} !
 $K^o(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}}$ avec $\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o - T \Delta_r S^o$
 dans l'approx. d'Ellingham ($\Delta_r H^o$ et $\Delta_r S^o$ const)

$$K^o(T) = e^{-\frac{(\Delta_r H^o - T \Delta_r S^o)}{RT}} = e^{\frac{\Delta_r S^o}{R}} e^{-\frac{\Delta_r H^o}{RT}} = \frac{K_0 e^{-\frac{\Delta_r H^o}{RT}}}{e^{\frac{\Delta_r S^o}{R}}}$$

avec $K_0 = e^{\frac{\Delta_r S^o}{R}}$

d'autre part $\frac{k_{1s}}{k_{-1s}} = \frac{k_{01} e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{k_{0-1} e^{-\frac{E_{a-1}}{RT}}}$

$$\frac{K^o}{1 + K^o} = \frac{k_{1s}}{k_{1s} + k_{-1s}} \rightarrow K^o(T) = \frac{k_{1s}(T)}{k_{-1s}(T)}$$

donc $K_0 e^{-\frac{\Delta_r H^o}{RT}} = \frac{k_{01}}{k_{0-1}} e^{-\frac{(E_{a1} - E_{a-1})}{RT}}$

$$(\forall T) \Rightarrow \Delta_r H^o = E_{a1} - E_{a-1}$$

2 - On se place ds en RPA, l'équilibre thermod. n'y est pas forcément atteint !

$\hookrightarrow \tau = \frac{C_{Ae} x_A}{v}$

et $v \neq 0$!

(si $v = 0 \rightarrow \tau \rightarrow +\infty$ normal!)

$$\bar{\tau} = \frac{C_{A0} \alpha_A}{k_2 C_{A0} - k_{-1} C_{A0}} = \frac{\alpha_A}{k_2(1-\alpha_A) - k_{-1}(\alpha_A)}$$

chercher à exprimer le tps de passage en f^o de α_{eq} et α_A

avec $\alpha_{eq} = \frac{k_2}{k_2 + k_{-1}}$

$$k_2 \bar{\tau} - \bar{\tau} \alpha_A (k_2 + k_{-1}) = \alpha_A$$

$$k_2 \bar{\tau} - \bar{\tau} \frac{\alpha_A}{\alpha_{eq}} k_2 = \alpha_A$$

$$k_2 \bar{\tau} \left(1 - \frac{\alpha_A}{\alpha_{eq}}\right) = \alpha_A$$

$$\boxed{k_2 \bar{\tau} = \frac{\alpha_A}{1 - \frac{\alpha_A}{\alpha_{eq}}}} \quad \text{si } \alpha_A \rightarrow \alpha_{eq} \text{ alors } \bar{\tau} \rightarrow +\infty!$$

normal

Plus de sens exprimer α_A en f^o de $\bar{\tau}$, α_{eq} ...
la quest de l'entrée n'est pas bien claire!

$$\boxed{\alpha_A = \alpha_{eq} \frac{k_2 \bar{\tau}}{\alpha_{eq} + k_2 \bar{\tau}}}$$

à comparer à $\alpha_A = \frac{k_0 \bar{\tau}}{e^{\frac{E_a}{RT}} + k_0 \bar{\tau}}$ obtenue pour une réact irréversible!

ici si $k_2 \bar{\tau} \gg \alpha_{eq}$
 $\bar{\tau} \gg \frac{\alpha_{eq}}{k_2} = \frac{1}{k_2 + k_{-1}}$

$\alpha_A \approx \alpha_{eq} \rightarrow$ contrôle thermodynamique \rightarrow contrôle cinétique

3- Pour le réacteur piston $\bar{\tau} = \int_0^{\alpha_{AS}} \frac{C_{A0}}{v} d\alpha_A$

En reprenant $\int_0^{\alpha_{AS}} d\alpha_A$

$$k_2 \bar{\tau} = \int_0^{\alpha_{AS}} \frac{d\alpha_A}{1 - \frac{\alpha_A}{\alpha_{eq}}} \rightarrow \begin{cases} k_2 \bar{\tau} = -\alpha_{eq} \ln\left(1 - \frac{\alpha_A}{\alpha_{eq}}\right) \\ \alpha_A = \alpha_{eq} \left[1 - e^{-\frac{k_2 \bar{\tau}}{\alpha_{eq}}}\right] \end{cases}$$

On retrouve un comportement d'imitaire \rightarrow contrôle cinétique $\frac{k_2 \bar{\tau}}{\alpha_{eq}} \ll \alpha_{eq}$
 DL au 1^{er} ordre $\alpha_A \approx k_2 \bar{\tau}$
 \rightarrow contrôle thermod. $\frac{k_2 \bar{\tau}}{\alpha_{eq}} \gg \alpha_{eq}$
 alors $\alpha_A \approx \alpha_{eq}$

4- $v = k_2 C_{A0} (1 - \alpha_A) - k_{-1} C_{A0} \alpha_A$
 $v = k_2 C_{A0} \left[1 - \alpha_A \left(\frac{1 + k_{-1}}{k_2}\right)\right]$

Il manque exprimer v en f^o de α_{eq} , α_A et des données puis déterminer les iso-v!

$$\frac{k_2 + k_{-1}}{k_2} = \frac{1}{\alpha_{eq}}$$

$$\boxed{v = k_2 C_{A0} \left[1 - \frac{\alpha_A}{\alpha_{eq}}\right]} \rightarrow \boxed{\alpha_A = \alpha_{eq} \left(1 - \frac{v}{k_2 C_{A0}}\right)}$$

si $\alpha_A \ll \alpha_{eq} \rightarrow v \approx k_2 C_{A0} \rightarrow$ contrôle cinétique
 faibles valeurs de α_A ($= k_2 e^{-\frac{E_a}{RT}} C_{A0}$)

$$\boxed{\alpha_A = \alpha_{eq}(T) \left(1 - \frac{v}{k_2 C_{A0} e^{-\frac{E_a}{RT}}}\right)}$$

Applicat

5- On se place ici entre 0 et 100°C intervalle de température où l'eau demeure liquide.

6- Idee

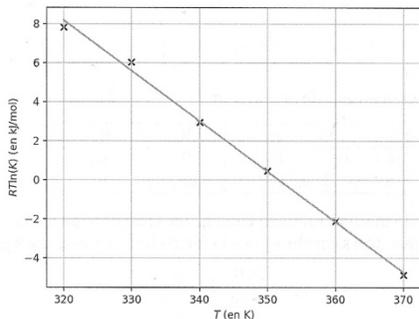
• Pour déterminer les cots thermod. il faut utiliser la courbe de α_A à l'équilibre thermod. soit $\alpha_A = \alpha_{eq}$ pour $\tau \rightarrow +\infty$!
 A partir de cette courbe, on peut obtenir $K^o(T)$ en fo de T!

$$\text{car } \alpha_{eq} = \alpha_A(\tau \rightarrow +\infty) = \frac{K^o(T)}{1 + K^o(T)}$$

T	320K	330K	340K	350K	360K	370K
α_{eq}	0,95	0,90	0,74	0,54	0,33	0,17
$K^o(T)$	19,0	9,00	2,85	1,174	0,493	0,205

On peut ensuite tracer $-\Delta_r G^o = RT \ln K^o(T)$
 $= -\Delta_r H^o + T \Delta_r S^o \rightarrow$ do l'équation d'équilibre

$\hookrightarrow \Delta_r H^o = -99,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r S^o = 259 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow$ la réact est exoth!



Idee $\alpha_A = \alpha_{eq}(\tau) \left(1 - \frac{v}{k_2 \text{ CAE}} \right)$

• Pour déterminer $k_2 = k_{02} e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}$ il faut exploiter des pts particulières des courbes iss-v.

de + simple $\alpha_A = 0$ car alors $v = k_2 \text{ CAE}$

$\alpha_A = 0$ pour $T_1 = 303 \text{ K}$ et $v = 20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et on calcule $k_2(T_1)$

$\alpha_A = 0$ pour $T_2 = 273 \text{ K}$ et $v = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et on calcule $k_2(T_2)$

$$\ln \frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)} = \frac{E_{a2}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow E_{a2} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}$$

PN $\Rightarrow E_{a2} = 20,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (facteur de freq.)

et $k_2(T_1) = k_{02} e^{-\frac{E_{a2}}{RT_1}} \rightarrow k_{02} = 12,6 \text{ s}^{-1}$

7- Temps de passage RPA $\rightarrow \tau = \frac{1}{k_2} \frac{\alpha_A}{1 - \frac{\alpha_A}{\alpha_{eq}}}$

à $T = 290 \text{ K} \rightarrow \alpha_{eq} = 1$ et $\alpha_A = 0,8$

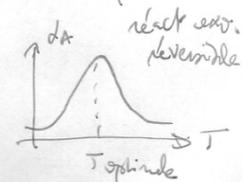
$\hookrightarrow \tau(290 \text{ K}) = 1,4 \cdot 10^2 \text{ s}$

à $T = 320 \text{ K} \rightarrow \alpha_{eq} = 0,95$ lecture graphique et $\alpha_A = 0,8$

$\hookrightarrow \tau(320 \text{ K}) = 8,3 \cdot 10^2 \text{ s}$

de temps de passage est optimisé par 1 τ de T mais attend il \exists un $T_{optimal}$ au-delà de laquelle

$\alpha_A \downarrow$ pour un τ donné \rightarrow voir cours



E26 RPA en cascade \rightarrow OH^-

1. Réact du type $A + B = C + D$

On considère une réact irréversible

$v = k C_A C_B$

Idee Utiliser la constante apparente de vitesse pour simplifier!

Comparons C_{Ae} et C_{Be} ! $C_{Ae} = \frac{F_{Ae}}{Q_{Ae}}$ et $C_{Be} = \frac{F_{Be}}{Q_{Be}}$

avec ici $Q_{Ae} = Q_{Be} = 0,125 L \cdot \text{min}^{-1}$ \rightarrow Δ le réacteur globalment à l'entrée facteur de dil de 2!

$\frac{C_{Ae}}{C_{Be}} = \frac{F_{Ae}}{F_{Be}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3}}{0,025} = 0,05!$ donc $C_{Ae} \ll C_{Be}$

le réactif B les ions hydroxyde et introduits ds le réacteur en large excès!

$v \approx k_{app} C_A$ car $C_B \approx \text{cte} = C_{Be}$
avec $k_{app} = k C_{Be}$

2. Bilan sur le premier RPA: le but est ici d'exprimer le flux de A sortant du premier réacteur F_{AS1} qui sera le flux d'entrée du réacteur 2!

Bilan de matière F_{Ae}

$F_{AS1} = F_{Ae} - v V_1$

$F_{AS1} = F_{Ae} - k_{app} C_A V_1$ et $F_{AS1} = Q C_{AS1}$

avec $F_{AS1} = F_{Ae} - k_{app} \frac{F_{AS1}}{Q} V_1$ on pose $\tau_1 = \frac{V_1}{Q}$

$F_{AS1} (1 + k_{app} \tau_1) = F_{Ae}$

$F_{AS1} = \frac{F_{Ae}}{1 + k_{app} \tau_1}$ avec $F_{Ae} = Q C_{Ae}$ connu

Bilan pour le deuxième RPA:

On cherche aussi à déterminer le flux sortant de A du deuxième réacteur, le taux de conversion global sera $F_{AS2} = (1 - \alpha_A) F_{Ae}$

Bilan de matière

$F_{AS2} = F_{Ae2} - v V_2$

$F_{AS2} = F_{Ae2} - k_{app} C_{AS2} V_2 = F_{Ae2} - k_{app} F_{AS2} \tau_2$ au début

$F_{AS2} (1 + k_{app} \tau_2) = F_{Ae2} = F_{AS1} = \frac{F_{Ae}}{1 + k_{app} \tau_1}$

$F_{AS} = \frac{F_{Ae}}{(1 + k_{app} \tau_2)(1 + k_{app} \tau_1)} = (1 - \alpha_A) F_{Ae}$

$\alpha_A = 1 - \frac{1}{1 + k_{app} \tau_1} \frac{1}{1 + k_{app} \tau_2}$

AN: $k_{app} = 0,125 \text{ min}^{-1}$ $\tau_1 = 20 \text{ min}$ $\tau_2 = 40 \text{ min}$

$\alpha_A = 0,98$

3) Ds un RPA unique de volume $V = V_1 + V_2$

$F_{AS} = F_{Ae} - v V = F_{Ae} - k_{app} C_A V$

Bilan de matière

$F_{AS} = F_{Ae} - k_{app} F_{AS} \tau$

$\tau = \frac{V}{Q}$
avec $\tau = \frac{V_1 + V_2}{Q} = 60 \text{ min}$

$F_{AS} (1 + k_{app} \tau) = F_{Ae} \rightarrow F_{AS} = \frac{F_{Ae}}{1 + k_{app} \tau}$

Tableau d'avancement $F_{AS} = F_{Ae} (1 - \alpha_A)$

$F_{Ae} (1 - \alpha_A) = \frac{F_{Ae}}{1 + k_{app} \tau} \rightarrow \alpha_A = 1 - \frac{1}{1 + k_{app} \tau}$
AN $\rightarrow \alpha_A = 0,94$

Extrait de concours

1. On réalise un tableau d'avancement de la réaction :

	A	B	$n_{\text{gaz}}^{\text{tot}}$
à $t = 0$	n_0	0	n_0
à t	$n_0(1 - \alpha)$	αn_0	n_0

On constate que la quantité de matière totale (à l'état gazeux) ne change pas au cours de la réaction. D'autre part, le quotient de réaction s'exprime sous la forme (en supposant les gaz parfaits) :

$$Q_r = \frac{P(B)}{P(A)} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Comme le quotient de réaction ne dépend pas de la pression qui règne dans le réacteur, la pression n'est pas un facteur d'équilibre. Autrement dit, si on a atteint l'équilibre et que l'on fait varier la pression totale, la composition à l'équilibre ne change pas.

2. On peut exprimer la vitesse volumique de deux façons différentes :

$$\begin{cases} r = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{n_0}{V} \frac{d\alpha}{dt} \\ r = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{V} (k_1 n_A(t) - k_2 n_B(t)) \end{cases} \Rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = \frac{rV}{n_0} = k_1(1 - \alpha) - k_2\alpha.$$

3. À l'équilibre, la vitesse de réaction est globalement nulle. Donc, il vient :

$$k_1 = (k_1 + k_2)\alpha \Rightarrow K = \frac{k_1}{k_2}.$$

4. D'après la loi de Van't Hoff, on a :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \Rightarrow \Delta_r H^\circ = E_1 - E_2 = -72 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

D'autre part, on a :

$$\begin{cases} \Delta_r G^\circ = -RT \ln K \\ \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \end{cases} \Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + R \ln K = -205,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

À la température d'inversion, la constante d'équilibre vaut 1. Numériquement, on trouve : $T_i = 351 \text{ K}$. On peut faire quelques commentaires :

- l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température, donc l'approximation d'Ellingham est vérifiée ici;
- l'enthalpie standard de réaction est négative donc la réaction est exothermique;
- enfin, l'entropie standard de réaction a une valeur surprenante, compte tenu du fait qu'il n'y a pas de variation du nombre de moles gazeuses. On devrait trouver une valeur presque nulle et non une valeur proche, en valeur absolue, de l'entropie molaire du dioxygène.

5. Puisque la réaction est exothermique, d'après la loi de Van't Hoff énoncée plus haut, la constante d'équilibre diminue quand la température augmente alors que le quotient de réaction n'est pas directement impacté. Par conséquent, à $t = 0^+$, on a

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K} \right) > 0 \Rightarrow d\xi < 0.$$

L'équilibre est déplacé dans le sens indirect, donc dans le sens des réactifs.

6. Applications numériques : $K_1 = K(T_1) = 64,6$ et $K_2 = K(T_2) = 4,7 \cdot 10^{-2}$.

7. Calculons le quotient de réaction avec la composition initiale du mélange : $Q_r = 4$. Comme $Q_r < K$, le système va évoluer dans le sens direct.

8. On résout l'équation différentielle, compte tenu de la condition initiale $\alpha(t = 0) = 0$.

$$\alpha(\tau) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)\tau} \right).$$

9. À l'équilibre, le taux de conversion est donné par la constante d'équilibre. Il vient :

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \alpha_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}.$$

C'est rassurant, c'est la même valeur que la limite de $\alpha(\tau)$ quand $\tau \rightarrow \infty$.

10. Voici le résultat de la simulation :

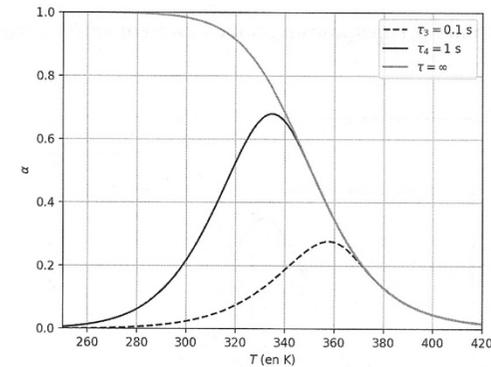


Figure 4.26. Taux de conversion de A pour différents passages.

11. Pour identifier les courbes, on part du constat que, à T fixé, le taux de conversion sera d'autant plus grand que le temps passé dans le réacteur est grand.

D'autre part, on remarque que toutes les courbes sont confondues à haute température. L'équilibre est atteint et la réaction est donc sous contrôle thermodynamique. L'inconvénient est que la taux de conversion maximal est faible.

À basse température, le taux de conversion est limité par la cinétique : la réaction est sous contrôle cinétique. Le taux de conversion maximal est intéressant, proche de 1, mais il faut attendre longtemps pour l'atteindre.

12. La compétition entre la thermodynamique et la cinétique fait qu'il y a un fonctionnement optimal du point de vue du taux de conversion. On lit sur le graphique :

$\tau_3 = 0,1 \text{ s}$	$T_3 = 357 \text{ K}$	$\alpha_3 = 0,28$
$\tau_4 = 1 \text{ s}$	$T_4 = 335 \text{ K}$	$\alpha_4 = 0,68$

13. L'énoncé précise que la transformation est isenthalpique mais on peut le justifier rapidement. D'après le premier principe industriel, on a :

$$H(t + dt) - H(t) = \delta W_u + \delta Q.$$

Or, il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression et le transfert thermique est nul puisque la transformation est adiabatique.

Par conséquent, tout le jeu consiste à savoir écrire la variation d'enthalpie. Il vient :

$$\begin{cases} H(t) &= n_0(1 - \alpha)H_{mA}(T) + n_0\alpha H_{mB}(T) \\ H(t + dt) &= n_0(1 - \alpha - d\alpha)H_{mA}(T + dT) + n_0(\alpha + d\alpha)H_{mB}(T + dT). \end{cases}$$

Il vient :

$$\begin{aligned} 0 &= n_0(1 - \alpha) \frac{dH_{mA}}{dT} dT + n_0\alpha \frac{dH_{mB}}{dT} dT + n_0 d\alpha [H_{mB}(T) - H_{mA}(T)] \\ &= n_0 [(1 - \alpha)C_{p_m} + \alpha C_{p_m}] dT + n_0 d\alpha \Delta_r H^\circ. \end{aligned}$$

Finalement, on obtient le résultat suivant :

$$\frac{dT}{d\alpha} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{C_{p_m}}.$$

14. Par intégration, il vient :

$$T(\alpha) = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p_m}} \alpha.$$

Le tracé de cette droite, nommée β , superposé au graphe 4.26 est montré à la figure 4.27.

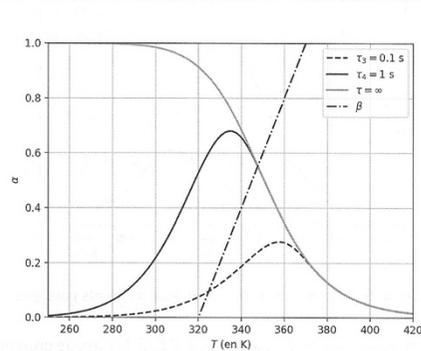


Figure 4.27. Marche adiabatique du réacteur piston (sujet Centrale 1997).

15. Comme la réaction est exothermique, la courbe $T(\alpha)$ est alors une droite de pente positive.

16. La température cherchée est celle du point d'intersection de la droite précédente avec la courbe α_{eq} .

Par lecture graphique, on trouve $T_5 = 348 \text{ K}$ et $\alpha_5 = 0,56$.

17. Comme la température est une fonction du taux de conversion α , la dérivation prend un peu de temps :

$$\begin{aligned} \frac{dr}{d\alpha} &= -k_1 - k_2 + (1 - \alpha)k_1 \frac{E_1}{RT^2} \frac{dT}{d\alpha} + \frac{E_2}{RT^2} - \alpha k_2 \frac{E_2}{RT^2} \frac{dT}{d\alpha} \\ &= -(k_1 + k_2) - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p_m} RT^2} [E_1 k_1 (1 - \alpha) - \alpha E_2 k_2]. \end{aligned}$$

18. Lorsque la vitesse de réaction en marche adiabatique est maximale, on a $\frac{dr}{d\alpha} = 0$. Il vient :

$$\alpha_{ad} = \frac{1}{k_1 E_1 + k_2 E_2} \left[E_1 k_1 + \frac{(k_1 + k_2) C_{p_m} R T^2}{\Delta_r H^\circ} \right].$$

19. La figure 4.28 montre la courbe de vitesse maximale en marche adiabatique.

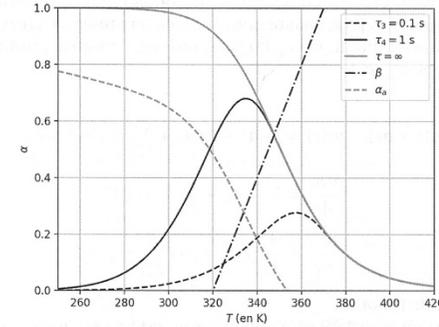


Figure 4.28. Courbe de vitesse maximale en marche adiabatique pour un réacteur piston (sujet Centrale 1997).

On constate que la courbe de vitesse maximale en marche adiabatique ne coïncide pas avec la courbe des maxima des courbes $\alpha(T)$ à τ fixé.

20. Quand $\alpha_{ad} = 0$, on lit sur le graphique $T = 353 \text{ K}$.

21. Sur la figure suivante, nous avons représenté les différents points représentatifs du système. On voit qu'ils s'organisent autour de la courbe de vitesse maximale.

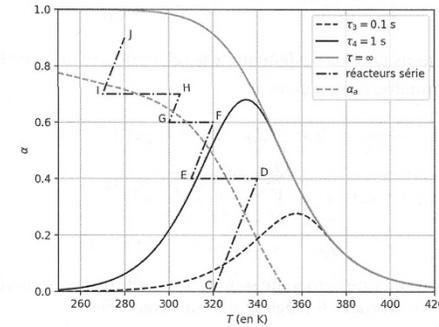


Figure 4.29. Réacteurs piston en série (sujet Centrale 1997).

22. On lit $\alpha_5 = 0,9$ en sortie des réacteurs en série. C'est très supérieur à α_5 .

D'autre part, on calcule $r_j = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, alors que $r_5 = 0$, par définition, à l'équilibre.

L'intérêt de ce dispositif est de travailler au voisinage de la courbe de vitesse maximale, ce qui est intéressant d'un point de vue cinétique, et le taux de conversion final est très élevé. Ce résultat est quand même obtenu au prix d'une installation assez complexe.