**DS n°3**
**THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE**

**Problème n°1 : Production de soufre par le procédé Claus (E3A MP 2012)**

*Plus de la moitié du soufre produit dans le monde provient du traitement des gaz naturels et du pétrole. Le soufre est obtenu à l'issue de deux étapes :*

- *désulfuration du gaz par absorption à la diéthanolamine des gaz acides ($H_2S$ et $CO_2$) contenus dans le gaz naturel, suivie d'une régénération des solutions d'amines ;*
- *réaction de CLAUS sur l'hydrogène sulfuré, correspondant globalement à l'oxydation incomplète de $H_2S$ selon : $H_2S + 1/2\ O_2 = 1/n\ S_n + H_2O$ [0] ; la valeur de l'indice n du soufre dépend de ses variétés allotropiques (n = 2 à température élevée, et n variant de 6 à 8 à basse température).*

*La réaction de conversion de $H_2S$ en soufre, mise au point en 1883 par F. Claus (et largement améliorée depuis) est le résultat de deux réactions successives :*

- *combustion du <u>tiers</u> d'hydrogène sulfuré en dioxyde de soufre, à 1500 K, en présence du dioxygène de l'air : $\mathbf{H_2S_{(g)} + 3/2\ O_{2(g)} = SO_{2(g)} + H_2O_{(g)}}$ **[1]** ;*

- *réaction (à la même température) des <u>deux tiers</u> de l'hydrogène sulfuré restant et le dioxyde de soufre formé précédemment : $\mathbf{2\ H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} = 3/2\ S_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)}}$ **[2]**.*

## E / CONVERSION DE L'HYDROGÈNE SULFURE

*Le gaz à traiter contient, outre l'hydrogène sulfuré, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau ; sa composition, exprimée en pourcentages molaires, est : 90 % d'$H_2S$, 7 % de $CO_2$ et 3 % d'$H_2O$. Pour simplifier, la composition molaire de l'air est : 80 % de diazote et 20 % de dioxygène. Tous les calculs seront exécutés pour 100 moles du gaz d'alimentation.*

*Le mélange gazeux est introduit dans les brûleurs du four de conversion (F) comme le montre le schéma de l'annexe A, en même temps que la quantité d'air nécessaire pour transformer le tiers de $H_2S$ selon la réaction [1], sans le moindre excès d'air ; dans la chambre de combustion règnent alors une température de 1500 K et une pression de 1,2 bar.*

### <u>1 / Étude de la réaction [1]</u>

**E1.** Calculer, à l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, les enthalpie et entropie standard de la réaction [1] à 1500 K, respectivement notées $\Delta_rH°_1$ et $\Delta_rS°_1$.

**E2.** Quelle est la caractéristique thermodynamique de cette réaction de combustion ? Quelle conséquence d'ordre technique, cette caractéristique induit-elle ?

**E3.** Montrer que la réaction [1] peut être considérée comme totale.

**E4.** Dresser le bilan des espèces gazeuses à la fin de cette réaction [1] (pour 100 moles de gaz à traiter, sans oublier les autres espèces que celles directement impliquées dans cette réaction).

**2 / Étude de la réaction [2]**

*Dès la formation des premières moles de dioxyde de soufre, la réaction [2] démarre dans le four (mêmes conditions de température et de pression que pour la réaction [1]).*

**E5.** Sachant qu'à 1500 K, les enthalpie et entropie standard de cette réaction valent respectivement $\Delta_r H°_{2(1500K)} = 62{,}5$ kJ.mol$^{-1}$ et $\Delta_r S°_{2(1500K)} = 75{,}1$ J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$, calculer la valeur de la constante d'équilibre $K°_2$ à cette température ; la réaction [2] est-elle totale ?

**E6.** Représenter le tableau d'avancement de la réaction [2], en notant $\xi$ son avancement, compte tenu des 100 moles de gaz naturel initial et du résultat de la question **E4**. Exprimer $n_T(\xi)$, le nombre total de molécules gazeuses présentes à cet instant dans le four.

**E7.** En déduire le quotient réactionnel correspondant en fonction des pressions partielles, puis des nombres de moles des différentes espèces, de $n_T(\xi)$ et de la pression totale P régnant dans le four, puis l'exprimer sous la forme suivante :
$Q = f(\xi) = \frac{(X)^{1,5}(Y)^2}{4(30-\xi)^{\beta}}\left(\frac{P}{P° n_T(\xi)}\right)^{\alpha}$. Identifier X et Y ainsi que les exposants $\alpha$ et $\beta$.

**E8.** Trouver valeur minimale de $\xi$, sachant qu'à l'équilibre, plus de 70 % du $SO_2$ formé par la combustion [1] est transformé en soufre (travaux de Gamson et Elkins).

*La résolution numérique de la relation $f(\xi) = K°_2(1500K)$ fournit $\xi \approx 23$.*

**E9.** En déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses constitutives du mélange à la sortie du four.

*À la sortie du four, les gaz sont refroidis jusqu'à 493 K, grâce à un refroidissement à l'eau dans un condenseur tubulaire (C).*

**E10.** Quel est le produit obtenu à la sortie du condenseur 1 dans le réservoir de récupération et sous quelle forme physique ? Calculer le rendement en soufre de l'opération de conversion. Compléter le document-réponse au point A, point de départ de la conversion catalytique.

**F / CONVERSION CATALYTIQUE**

*La conversion totale de $H_2S$ en soufre n'étant pas réalisée par cette première étape, le mélange gazeux est réchauffé dans un brûleur puis envoyé sur une série (deux à trois unités) de réacteurs catalytiques (RC) pour en parfaire la conversion, à une température plus basse (530 K), à l'aide de catalyseurs à base d'oxyde ferrique $Fe_2O_3$ sur support en carbure de silicium SiC, où se produit la réaction :*

$$2\ H_2S_{(g)} + SO_{2(g)} = 3/8\ S_{8(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \quad [2']$$

*au cours de laquelle 13 % du soufre initialement présent dans le gaz à traiter est produit. Dans cette réaction, le ratio $[H_2S]/[SO_2]$ est toujours maintenu à égal à 2.*

**F1.** Représenter le tableau d'avancement de la réaction [2'], en notant $\xi_{RC1}$ son avancement. Calculer le nombre de moles de soufre produites à la sortie du condenseur 2 ; en déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses à la sortie du condenseur 2 (les reporter au point B).

*Les gaz issus de RC1 (après passage dans un condenseur) sont réchauffés puis envoyés sur un second réacteur catalytique, RC2 (toujours la réaction [2'], mais à 430 K) pour laquelle 9 % du soufre initialement présent dans le gaz à traiter est produit, toujours avec le même ratio [$H_2S$]/[$SO_2$] égal à 2.*

**F2.** Représenter le nouveau tableau d'avancement de la réaction [2'], en notant $\xi_{RC2}$ son avancement. Calculer le nombre de moles de soufre produites à la sortie du condenseur 3 ; en déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses à la sortie du condenseur 3 (les reporter au point C).

**F3.** Calculer le rendement en soufre de l'installation complète.

*À la sortie finale de l'installation, les gaz sont envoyés vers un incinérateur.*

**F4.** Quel est le but du traitement dans cette unité ? Comment peut-on utiliser les produits obtenus ?

**Données numériques :**

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (en g.mol^-1) : C : 12,0 ; O : 16,0 ; Si : 28,1 ; S : 32,1

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02.10^{23}\ mol^{-1}$

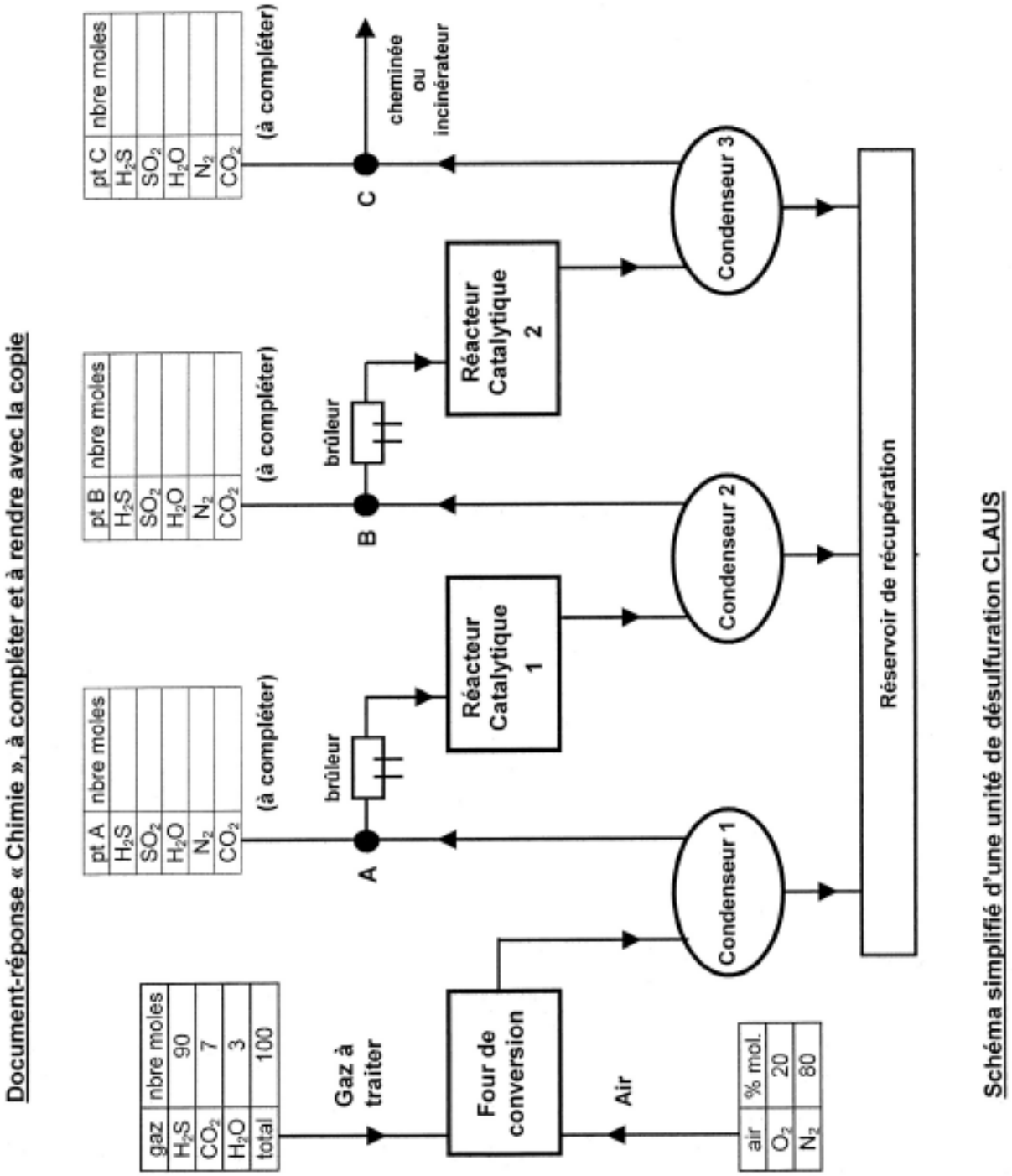
Données thermodynamiques :

| Élément, composé | $H_2S_{(g)}$ | $O_{2(g)}$ | $SO_{2(g)}$ | $H_2O_{(g)}$ | $S_{(g)}$ | $S_{2(g)}$ | $S_{8(g)}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H°$ à 298 K (en $kJ.mol^{-1}$) | -20,6 | 0 | -296,8 | -241,8 | 278,8 | 132,6 | 102,5 |
| S° à 298 K ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) | 205,7 | 205,0 | 248,1 | 188,7 | 167,7 | 229,9 | 431,0 |
| | | | | | | | |
| $\Delta_f H°$ à 1500 K (en $kJ.mol^{-1}$) | -41,3 | 0 | -311,3 | -253,7 | 307,3 | 171,7 | 290,0 |
| S° à 1500 K ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) | 260,9 | 252,5 | 312,6 | 243,0 | 206,0 | 282,4 | 683,1 |

États physiques du soufre :

solide (α) pour T < 369 K ; solide (β) pour 369 K < T < 392 K ;
liquide pour 392 K < T < 718 K ; gaz pour T > 718 K.
les phases solides et liquide correspondent à des espèces $S_8$.

**ANNEXE A**


Document-réponse « Chimie », à compléter et à rendre avec la copie
gaz | nbre moles
$H_2S$ | 90
$CO_2$ | 7
$H_2O$ | 3
total | 100
Gaz à traiter
Four de conversion
Air
air | % mol.
$O_2$ | 20
$N_2$ | 80
Condenseur 1
Condenseur 2
Condenseur 3
Réservoir de récupération
Réacteur Catalytique 1
Réacteur Catalytique 2
brûleur
brûleur
A
B
C
cheminée ou incinérateur
pt A | nbre moles
$H_2S$
$SO_2$
$H_2O$
$N_2$
$CO_2$
(à compléter)
pt B | nbre moles
$H_2S$
$SO_2$
$H_2O$
$N_2$
$CO_2$
(à compléter)
pt C | nbre moles
$H_2S$
$SO_2$
$H_2O$
$N_2$
$CO_2$
(à compléter)
Schéma simplifié d'une unité de désulfuration CLAUS

**Problème n°2 : Autour de la phase mobile chromatographique (CCINP TPC 2021)**

Lors de l'optimisation de la séparation chromatographique, Boeye et coauteurs ont fait varier la composition de la phase mobile. La possibilité de cette variation s'obtient par l'étude du mélange binaire liquide méthanol-eau pouvant être vu comme un modèle simplifié de cette phase mobile.
Le diagramme binaire liquide-gaz à 101,3 kPa de ce mélange méthanol-eau a été obtenu expérimentalement (K. Kurihara, M. Nakamichi, K.Kojima, *J. Chem. Eng. Data*, 1993, **38**, 446–449) ; il est donné dans la figure 1.

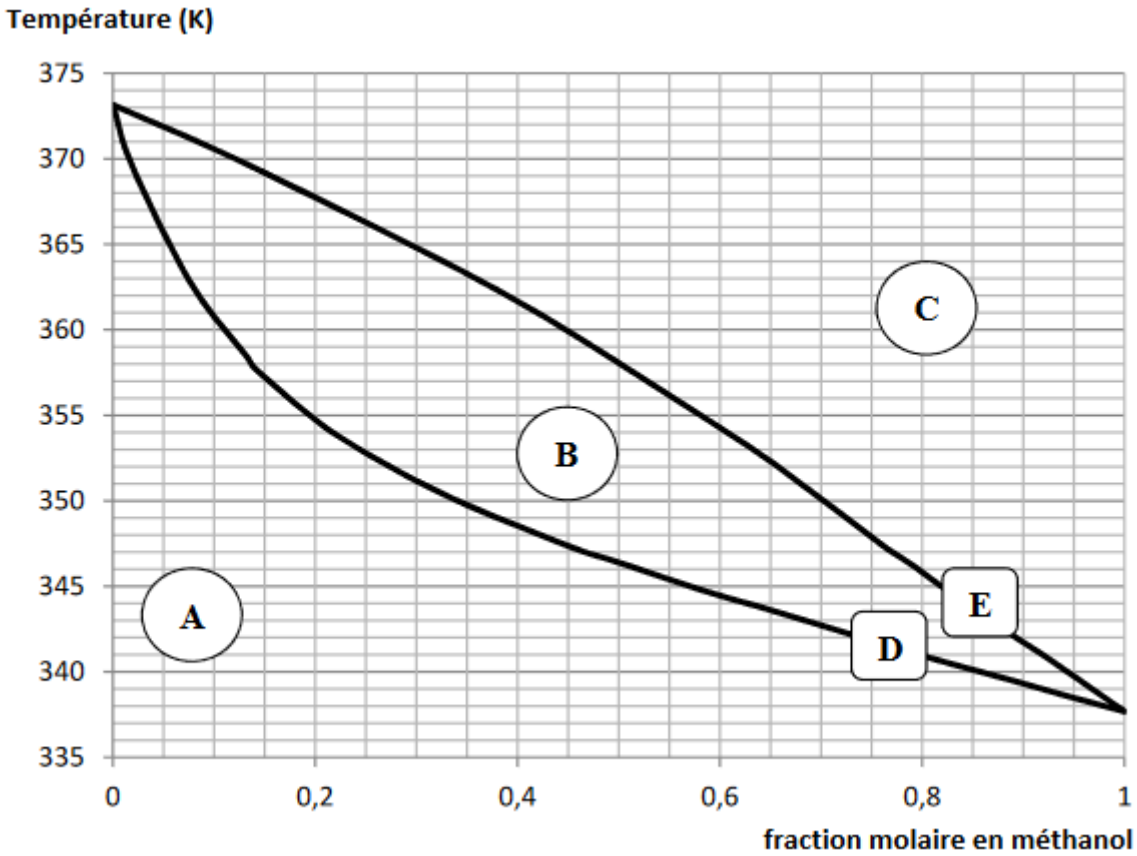



Figure 1 – Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau (p = 101,3 kPa)
*(source : Kurihara et al., 1993)*

**Q1.** Pour chaque domaine **A**, **B**, et **C** du diagramme binaire de la figure 1, identifier les phases ainsi que les espèces en présence. Nommer les courbes **D** et **E**.

**Q2.** À l'aide du diagramme binaire, indiquer si le méthanol et l'eau sont miscibles à l'état liquide.

**Q3.** À partir de considérations structurales sur les deux molécules, interpréter la miscibilité – ou l'absence de miscibilité – de l'eau et du méthanol.

On s'intéresse au comportement d'un mélange liquide M préparé à 20 °C à partir de 50 mL de méthanol et de 50 mL d'eau ; il modélise la phase mobile utilisée plus haut en HPLC.

**Q4.** Déterminer la fraction molaire en méthanol du mélange M.

**Q5.** Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lorsqu'on chauffe le mélange M de façon lente et régulière entre 335 K et 375 K, en précisant les coordonnées des points pertinents. Sur chaque partie de la courbe, indiquer la variance à l'équilibre du système en présence, en détaillant le calcul permettant de l'obtenir.

**Q6.** Détailler la composition du liquide et du gaz en équilibre à 358 K. Donner les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

**Q7.** Indiquer si la distillation fractionnée du mélange M permet de recueillir du méthanol pur en tête de colonne à distiller ou au bas de cette colonne. Donner le nombre de plateaux théoriquement nécessaires pour obtenir à partir de M un mélange de fraction molaire en méthanol supérieure à 0,95.

Pour savoir si le méthanol et l'eau constituent un mélange binaire idéal, on souhaite comparer le diagramme binaire isobare expérimental à celui qu'on obtiendrait en postulant l'idéalité du mélange. Il s'agit donc d'abord d'établir, si le mélange était idéal, les équations des courbes analogues aux courbes **D** et **E**.
À cette fin, on suppose que le mélange méthanol-eau est idéal en phase liquide et modélisable par un mélange idéal de gaz parfaits en phase gazeuse. La pression du système est fixée à p = 101,3 kPa.

**Q8.** Lorsque l'équilibre liquide-vapeur du mélange méthanol-eau, supposé idéal, est établi à une température T, montrer que pour chaque constituant noté $C_i$ , on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{x_i^G \cdot p}{x_i^L \cdot p^\circ}\right) = \ln K^\circ_i$$

avec $x_i^G$ : fraction molaire de $C_i$ en phase gazeuse,
$x_i^L$ : fraction molaire de $C_i$ en phase liquide,
p : pression du système,
p° : pression standard,
$K^\circ_i$ : constante thermodynamique d'équilibre relative à l'équilibre liquide-vapeur du constituant à T.

**Q9.** Rappeler la loi de Van't Hoff pour un équilibre de constante d'équilibre $K^\circ_i(T)$ caractérisé par l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ_i$.

**Q10.** Déduire des deux questions précédentes que, pour l'équilibre liquide-vapeur sous p de chaque constituant $C_i$ , on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{x_i^G}{x_i^L}\right) = \frac{\Delta_{vap} H^\circ_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i^{éb}} - \frac{1}{T}\right)$$

avec $T_i^{éb}$ : température d'ébullition de $C_i$ sous p,
$\Delta_{vap} H^\circ_i$ : enthalpie de vaporisation de $C_i$ sous p,
R : constante des gaz parfaits.

Les fonctions obtenues dépendent uniquement de T et permettent de tracer les courbes analogues aux courbes **D** et **E** mais pour un mélange gazeux méthanol-eau supposé idéal. On obtient alors le diagramme de la figure 2.

**Q11.** Indiquer si le mélange méthanol-eau est idéal.

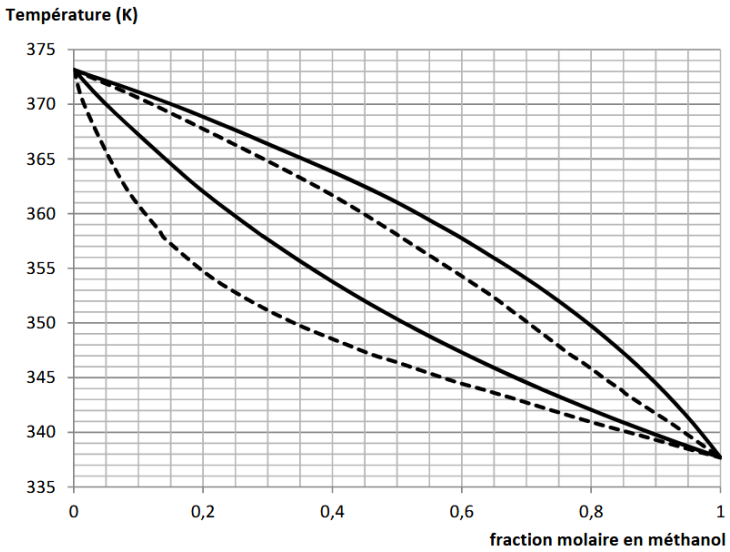



Figure 2 – Diagramme binaire liquide-gaz isobare du mélange méthanol-eau (p = 101,3 kPa) : valeurs calculées en supposant le mélange idéal
(traits pointillés : rappel des valeurs expérimentales)

**Données :**

masses molaires ($g.mol^{-1}$) :
H : 1 ; C : 12 ; O : 16

masse volumique à 273 K ($kg.m^{-3}$) :
eau : 998,2 ; méthanol ($CH_3OH$) : 791,4

**Problème n°3 : Introduction au Génie de la Réaction Chimique (Mines-Ponts PC 2002)**

Un procédé de fabrication est en général conçu autour d'une ou plusieurs réactions chimiques. La connaissance de base, thermodynamique et cinétique, de ces réactions est certes essentielle, mais c'est le **génie de la réaction chimique** qui va permettre de concevoir les réacteurs industriels, de calculer leurs dimensions et d'optimiser leurs conditions de fonctionnement.
Ce problème aborde certains aspects du génie de la réaction chimique dans un contexte relativement simple : on se propose de découvrir le principe de fonctionnement de trois types de réacteurs, leur mode de calcul, ainsi que leurs critères de choix.
On considérera dans tout ce problème que le milieu réactif est **liquide**, **de volume constant**, et comporte en général n composés $A_i$, supposés constituer entre eux une solution **idéale**.
Ce milieu est le siège de m réactions chimiques repérées par l'indice k ($1 \leq k \leq m$). La $k^e$ réaction correspond au bilan : $\sum_{i=1}^{n} \nu_{i,k} A_i = 0$ . Les coefficients stœchiométriques $\nu_{i,k}$ sont **algébriques** : leur signe obéit à la convention usuelle sur les produits et réactifs d'une transformation chimique.
La vitesse **spécifique** d'une réaction chimique k, notée $w_k$, est exprimée en quantité de matière par unité de temps et de volume.

## A. PREMIÈRE APPROCHE DES MODELÉS DE RÉACTEURS

On considère tout d'abord un "réacteur élémentaire", c'est-à-dire une enceinte de volume constant V, utilisée pour réaliser une ou plusieurs réactions chimiques dans des conditions désirées.
A l'instant t, on suppose que ce réacteur contient $n_i(t)$ moles de chaque constituant $A_i$ (i = 1,… n) dont les concentrations respectives $C_i(t)$ sont supposées **uniformes dans tout le volume**. Ce réacteur est alimenté par un débit molaire $J_{iE}(t)$ en chaque constituant i ; par ailleurs chaque constituant i est soutiré avec un débit molaire $J_{iS}(t)$. On suppose également que ce réacteur fonctionne dans des conditions **isothermes**.

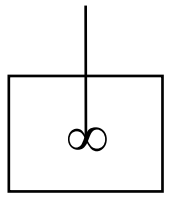
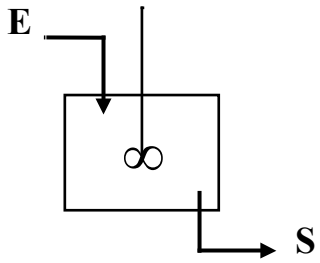
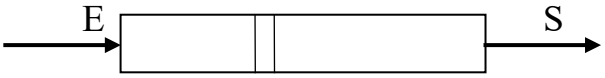
**A1.** Montrer que la variation au cours du temps de la concentration molaire de chaque constituant dans le réacteur peut s'écrire sous la forme : $\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^{m} \nu_{i,k} w_k + \frac{1}{V}\left(J_{iE} - J_{iS}\right)$ .

**A2.** On envisage tout d'abord le cas particulier : $J_{iE} = 0$ et $J_{iS} = 0$ pour tout i et à tout instant. Le système physico-chimique étudié est–il ouvert ou fermé ? Est-il isolé ? Vers quel type d'état asymptotique tend-il lorsque $t \rightarrow \infty$ ?

**A3.** On se place maintenant dans le cas général où les débits molaires $J_{iE}$ et $J_{iS}$ ne sont pas tous nuls. Dans le cas où les débits molaires $J_{iE}$ et $J_{iS}$ sont constants dans le temps, le système tend asymptotiquement vers un état stationnaire. Définir ce terme avec précision.

## B. PRÉSENTATION DES TROIS TYPES DE RÉACTEURS IDÉAUX

Les réacteurs dits idéaux constituent des modèles de référence pour la description des réacteurs réels. Dans ce problème, on distinguera les trois grandes classes suivantes :

| | |
|---|---|
| le réacteur fermé parfaitement agité (RFPA) |  |
| le réacteur continu parfaitement agité (RCPA) |   |
| le réacteur tubulaire ou réacteur piston (RP) |   |

On désignera par V le volume total de chacun des réacteurs.

Dans le cas du réacteur fermé parfaitement agité (RFPA), $\forall i \in \{1,\dots n\}$, $J_{iE} = J_{iS} = 0$. Le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur à l'instant t = 0 et soutiré à l'instant $t_f$. Tout au long de l'opération, les concentrations respectives $C_i(t)$ évoluent de la valeur initiale $C_i^0$ à la valeur finale $C_i^f$.

Les réacteurs ouverts (RCPA) et (RP) sont traversés par un écoulement de **débit volumique total F** supposé uniforme et constant. On note $\tau$ le rapport V/F et on le nomme **temps de séjour**. On suppose que la composition de l'alimentation E de ces réacteurs est maintenue constante (les concentrations $C_i^E$ des composés i dans l'alimentation sont constantes) et qu'ils fonctionnent dans des conditions stationnaires (les concentrations internes $C_i$ et les concentrations de soutirage $C_i^S$ des composés i respectivement dans le réacteur et dans le soutirage sont constantes).

Dans le cas des réacteurs parfaitement agités (RFPA et RCPA), le milieu est supposé avoir une composition uniforme en tout point et identique à celle du flux sortant du réacteur dans le cas du RCPA.
Dans le cas du réacteur piston RP, au contraire, les espèces chimiques se déplacent tout au long du réacteur en se transformant progressivement.

Dans cette partie **B**, on examine le cas particulier où une seule réaction (m = 1), de vitesse spécifique $w_1$, peut se produire dans le milieu.

**B1.** Pour le réacteur de type RFPA, établir la relation : $t_f = \int_{C_i^0}^{C_i^f} \frac{dC_i}{\nu_{i,1}\, w_1}$ , valable pour tout i.

**B2.** Pour le réacteur de type RCPA, établir la relation : $\tau = \frac{C_i^S - C_i^E}{\nu_{i,1}\, w_1}$ , valable pour tout i.

**B3.** Le réacteur piston RP est considéré comme une suite de "réacteurs élémentaires" (au sens donné à ces termes en partie **A**) disposés en série et de volume dV.
Justifier la relation différentielle valable en tout point à l'état stationnaire :

$$\frac{dC_i}{d\theta} = \nu_{i,1} w_1 \quad (1) \text{ avec } d\theta = \frac{dV}{F}.$$

*Remarque : on peut aussi considérer θ comme le temps mis par un élément de fluide entre l'entrée E du réacteur et la position considérée*

Intégrer ensuite la relation différentielle (1) sur l'ensemble du réacteur piston pour trouver :

$$\tau = \int_{C_i^E}^{C_i^S} \frac{dC_i}{\nu_{i,1} w_1} \quad (2)$$

## C. COMPARAISON DES TROIS TYPES DE RÉACTEURS IDÉAUX – CHOIX D'UN RÉACTEUR DANS UN CAS SIMPLE

On se propose de comparer les performances des trois types de réacteurs présentés dans la partie **B**. sur le cas précis d'une réaction.

**C1.** Soit un réacteur de 100 L de type RCPA. Ce réacteur est le siège d'une seule réaction : $A_1 \rightarrow A_2$, d'ordre 0 par rapport à $A_2$, d'ordre α inconnu par rapport à $A_1$ et de constante de vitesse $k_1$. La concentration de $A_1$ dans l'alimentation est $C_1^E = 0{,}10$ mol.L$^{-1}$. On donne ci-après les résultats d'une étude expérimentale relative à ce réacteur dans laquelle on a déterminé la concentration $C_1^S$ en $A_1$ dans le soutirage pour différentes valeurs du débit volumique total F.

| F (en L.min$^{-1}$) | $C_1^S$ / $C_1^E$ |
|---|---|
| 10 | 1 / 15 |
| 20 | 1 / 8,1 |
| 30 | 1 / 5,6 |
| 50 | 1 / 3,8 |
| 100 | 1 / 2,4 |

**a-** Donner l'expression de la loi de vitesse dans l'hypothèse d'un ordre α égal à 1.

**b-** Calculer les valeurs de la constante de vitesse $k_1$ pour les cinq valeurs de F reportées dans le tableau. Conclure.

**c-** Donner la valeur numérique moyenne de cette constante de vitesse en précisant l'unité.

**C2.** Sachant que l'on veut traiter un débit de 50 L.min$^{-1}$ du mélange réactionnel précédent (concentration initiale en $A_1$ : 0,10 mol.L$^{-1}$), déterminer quel taux de transformation de $A_1$ en $A_2$ permettent d'atteindre :

**a-** un RCPA de 100 L ;

**b-** deux RCPA de 50 L chacun disposés en série .

**C3.** Avec un réacteur piston de 100 L, toujours pour un débit de 50 L.min$^{-1}$, le taux de transformation obtenu est de 95 %. En reprenant l'expression du temps de séjour retrouver cette valeur. Commenter.
On prendra exp(-2,8) ≈ 0,06.

## D. ÉTUDE D'UN SYSTÈME RÉACTIONNEL PLUS COMPLEXE.

On envisage dans cette partie le problème très fréquent de réactions consécutives, à partir d'un exemple, la fabrication de la **méthylolurée.**
C'est un intermédiaire important dans la fabrication des matières plastiques appelées uroplastes. La méthylolurée : $NH_2CONHCH_2OH$ (composé $A_3$) se forme dans une solution aqueuse à 35 °C et pH = 5 par la réaction entre l'urée $NH_2CONH_2$ (composé $A_1$) et le formol (nom commun du méthanal en solution aqueuse, composé $A_2$).

Cette réaction (réaction 1) se déroule selon un ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Sa constante de vitesse est notée $k_1$ :

$$\underset{A_1}{NH_2CONH_2} + \underset{A_2}{H_2CO} \xrightarrow{k_1} \underset{A_3}{NH_2CONHCH_2OH} \qquad [1]$$

Une autre réaction (réaction 2) a lieu ensuite, également d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs :

$$\underset{A_3}{NH_2CONHCH_2OH} + \underset{A_1}{NH_2CONH_2} \xrightarrow{k_2} \underset{A_4}{NH_2CONHCH_2NHCONH_2} + \underset{A_5}{H_2O} \qquad [2]$$

Les constantes de vitesse ont les valeurs suivantes :
$k_1 = 3{,}36.10^{-4}$ L.mol$^{-1}$.s$^{-1}$ $k_2 = 4{,}02.10^{-5}$ L.mol$^{-1}$.s$^{-1}$
En opérant en présence d'un excès d'urée (5,0 mol.L$^{-1}$), on provoque une dégénérescence d'ordre par rapport à l'urée. La concentration en formol de l'alimentation est de 0,50 mol.L$^{-1}$. Il n'y a pas de méthylolurée dans l'alimentation.

**D1.** On envisage de réaliser la production de $A_3$ dans un réacteur piston RP. Après l'avoir généralisée au cas de deux réactions chimiques, écrire la relation (1) (établie à la question **B3**) pour les composés $A_2$ puis $A_3$.

**D2.** Exprimer en fonction du paramètre θ la concentration en méthanal $A_2$ en résolvant une des deux équations différentielles établie à la question **D1**.

**D3.** Déterminer ensuite la concentration en méthylolurée $A_3$ le long du réacteur en résolvant l'autre équation différentielle.
*On rappelle que la solution particulière d'une équation différentielle avec un second membre de forme B.exp(-A.t) est à chercher sous la forme C.exp(-A.t) où A, B et C sont des constantes.*

**D4.** Montrer qu'elle passe par un maximum pour une valeur donnée de la variable θ. Calculer ce temps de séjour optimal. On prendra $\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \approx 2{,}1$ .

Pour cette durée optimale de séjour, le taux de transformation calculé grâce à l'expression précédemment obtenue est proche de 90 %.

**D5.** Exprimer L la longueur optimale du réacteur, supposé cylindrique, de diamètre interne D et alimenté par le débit volumique F, correspondant à ce temps de séjour optimal θ. La calculer en prenant D = 50 cm et F = 50 L.min$^{-1}$.

**Problème n°4 : Cinétique d'hydrolyse d'un complexe de fer : $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ (E3A PC 2022)**

On s'intéresse à la réaction d'hydrolyse d'un complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ (figure 1), c'est-à-dire à la substitution totale des ligands bidentes Phen par des ligands monodentes aqua ($H_2O$) en solution aqueuse d'acide fort HCl de concentration 2 mol · $L^{-1}$. Le complexe de couleur orange caractéristique présente une forte bande d'absorption dans le visible (figure 2). En fin de réaction, le complexe de Fe(II) hydrolysé présente dans le visible des bandes mille fois moins intenses que celles du complexe de départ. On considérera donc que seul le complexe de départ $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ absorbe dans le visible. La cinétique de dégradation du complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en solution aqueuse de HCl est suivie par spectroscopie d'absorption, en mesurant au cours du temps l'absorbance d'une solution initiale de $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ à une concentration de $2{,}6.10^{-4}$ mol · $L^{-1}$, dans une cuve de 1,0 cm de longueur. On admet que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans les conditions de l'étude.

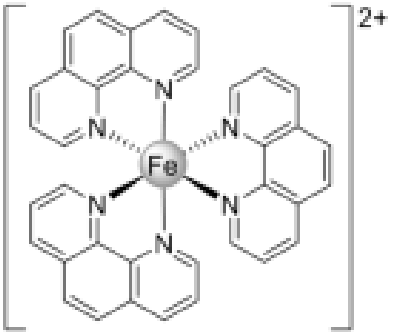



Figure 1 – Complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$

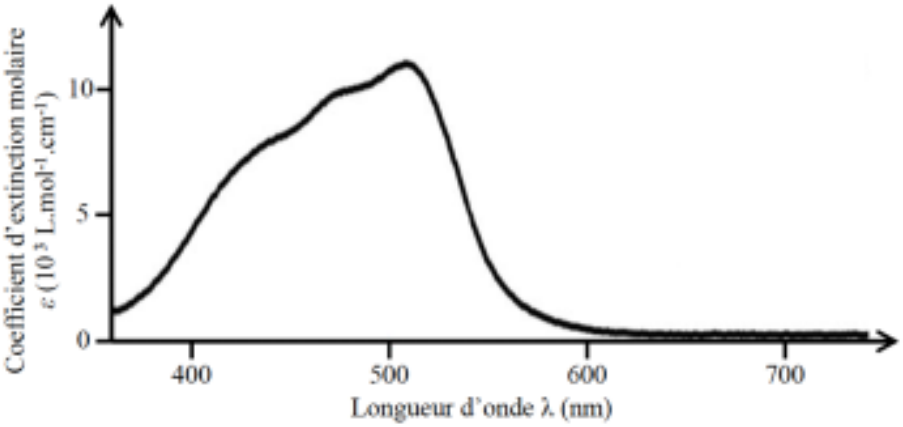



Figure 2 – Spectre d'absorption du complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ dans l'eau

| t (min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Absorbance A | 0,93 | 0,80 | 0,72 | 0,65 | 0,58 | 0,51 | 0,46 | 0,41 |

Tableau 1 – Données de suivi spectrophotométrique de la cinétique de décomposition du complexe en solution aqueuse acide à 40 °C

**Q1.** À quelle longueur d'onde est-il judicieux d'enregistrer l'absorbance de la solution ? Justifier.

~~**Q2.** Donner l'équation bilan de la réaction de substitution de ligands étudiée (sans tenir compte des étapes mécanistiques impliquant $H^+$).~~

Réponse donnée :

$[Fe(Phen)_3]^{2+} + 6\ H_2O = [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 3\ Phen$

On suppose que la vitesse volumique de cette réaction de substitution de ligands s'écrit :

$$v = k.[H_2O]^{\alpha}.[H^+]^{\beta}.[[Fe(Phen)_3]^{2+}]^{\gamma} \qquad (1)$$

**Q3.** En absence d'acide, la réaction est cinétiquement bloquée. Quel est le rôle de l'acide introduit ?

**Q4.** En tenant compte des conditions expérimentales, simplifier la loi de vitesse (1) en faisant apparaître une constante de vitesse apparente $k_{app}$.

**Q5.** Établir l'équation donnant la concentration en complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ en fonction du temps, en supposant un ordre apparent de réaction de 1.

**Q6.** En modélisant les données du tableau 1 à l'aide d'une équation établie à la question précédente, vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$. En déduire la valeur de la constante de vitesse apparente.

On donne dans le tableau 2 les constantes de vitesse apparentes déterminées pour des milieux réactionnels thermostatés à 25 °C, 30 °C et 35 °C. On rappelle T(K) = 273 + T(°C).

| T (°C) | 25 | 30 | 35 | 40 |
|---|---|---|---|---|
| $k_{app}$ ($s^{-1}$) | $5{,}8.10^{-5}$ | $1{,}3.10^{-4}$ | $3{,}1.10^{-4}$ | **Q6** |

Tableau 2 – Constantes de vitesse apparentes déterminées pour la réaction d'hydrolyse du complexe $[Fe(Phen)_3]^{2+}$ à 25 °C, 30 °C et 35 °C

**Q7.** Calculer l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du complexe en milieu acide.

**Donnée :**

$R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$