

Spé PC*: Chimie

Programme du 17-02 au 01-03 c.-à-d. semaine n°26 du colloscope

Cours et exercices :

PC Réacteurs industriels : révisions sur les bilans de matière et la cinétique (RF, ROPA et RP)
paragraphe 1.3 page 15 et 16

Réacteurs industriels isothermes **paragraphe 1.3 page 16**

a) Réaction non renversable d'ordre 1 : $A \rightarrow P$

étude de l'influence de T sur $X_{Acinétique}$ dans un ROPA (ou RPAC) et dans un RFPA

b) Réaction renversable exothermique d'ordre 1 dans les deux sens : $A \rightleftharpoons P$

étude de l'influence de T sur X_{eq} (**paragraphe 1.2 page 15**)

étude de l'influence de T sur $X_{Acinétique}$; notion de POT

c) Réaction renversable endothermique d'ordre 1 dans les deux sens : mêmes études que b)

Bilan de puissance dans les réacteurs industriels ; cas des RFPA et ROPA

Les outils : loi de Newton (rappel de physique) : $h_{cc} \cdot A \cdot (T_{Paroi} - T)$

constante de temps de transfert thermique τ_C

coefficient d'élévation de Température adiabatique J

temps caractéristique de réaction $t_R = C_{AE}/r$

Marche adiabatique d'un RFPA - Marche isotherme d'un RFPA (bref révision du 1^{er} principe)

Marche adiabatique d'un ROPA ; courbes $X_{Athermodynamique}$ et $X_{Acinétique}$

Points de fonctionnement et stabilité d'un ROPA adiabatique ou chauffé ou refroidi

PC Thermodynamique de l'oxydo-réduction

Questions de cours à préparer

1. Les solvants moléculaires : caractéristiques, utilisations...
2. Dosages par étalonnage : exemples, grandeurs physiques mesurées, courbes d'étalonnage, réglages des appareils
3. Étude thermodynamique d'une pile en fonctionnement réversible

1.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques

Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction.

Pour pouvoir faire ce tracé, il faut pouvoir calculer $X_{eq} = f(T)$

1.3. Procédés industriels continus : aspects cinétiques et thermodynamiques

Les transformations chimiques de la matière réalisées au laboratoire mettent en jeu de faibles quantités de matière et sont conduites en réacteur fermé. À l'échelle industrielle, les transformations mettent en jeu des quantités de matière beaucoup plus élevées et sont souvent conduites en réacteur ouvert pour assurer un fonctionnement continu.

Les chimistes peuvent être amenés à transposer à l'échelle industrielle un protocole élaboré au laboratoire.

L'objectif de cette partie est un réinvestissement de connaissances acquises en cinétique et en thermodynamique dans le cadre d'une initiation aux bilans de matière et aux bilans thermiques effectués sur des réacteurs ouverts continus.

L'étude des opérations unitaires s'inscrit dans le prolongement de la mécanique des fluides en physique, et, en chimie, de la cinétique en réacteur fermé et de la thermodynamique, domaines qui sont à la base du génie des procédés et de la technologie chimique.

Les modèles de réacteurs continus idéaux étudiés sont transposables aux réacteurs microfluidiques, mais également en biologie et en géosciences.

Sensibiliser les étudiant-es aux enjeux spécifiques du secteur industriel est un élément majeur de leur formation. Des procédés chimiques innovants s'imposent pour développer des techniques et des appareils adaptés permettant d'obtenir des rendements supérieurs à ceux des procédés conventionnels, tout en limitant leurs impacts environnementaux, en mettant au point des procédés plus sûrs, moins consommateurs d'énergie, de matières premières et de solvants et également moins polluants.

Étude thermique d'un réacteur chimique ouvert	
Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits en volume égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire. Déterminer la température de fonctionnement d'un réacteur parfaitement agité continu de caractéristiques données dans l'hypothèse d'une transformation adiabatique.
Sécurité des réacteurs : flux thermique et régulation de température.	Déterminer le flux thermique échangé par un réacteur parfaitement agité dans des conditions de fonctionnement données. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur parfaitement agité continu siège d'une transformation modélisée par une réaction unique et en discuter la stabilité.

Les capacités numériques n'ont pas été faites mais les calculs nécessaires à leur mise en œuvre oui...

1.5. Thermodynamique et cinétique des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction

L'importance des systèmes électrochimiques se manifeste dans la diversité de leurs applications : accumulateurs et procédés d'électrosynthèse mettent en jeu la conversion d'énergie électrique en énergie chimique, des capteurs électrochimiques sont utilisés dans l'analyse de l'eau, de l'air ou d'effluents, la protection contre la corrosion est un enjeu sociétal important, etc.

L'étude thermodynamique et cinétique des réactions d'oxydo-réduction développée dans cette partie se fonde sur les acquis de cinétique chimique et sur l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles débutée en première année, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année.

L'approche de l'électrochimie proposée ici privilégie les raisonnements qualitatifs et les aspects expérimentaux, plutôt que les développements théoriques et mathématisés. Les courbes courant-potentiel,

dont le tracé est proposé en capacité expérimentale, sont un outil essentiel dans la compréhension et la modélisation des systèmes électrochimiques. L'étude d'une électrolyse complète les capacités expérimentales sur les piles développées en première année. L'écart entre le potentiel d'une électrode et son potentiel d'équilibre est appelé surpotentiel plutôt que surtension pour des raisons pédagogiques, en cohérence avec le vocabulaire anglo-saxon correspondant.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction	
Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction.	Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels de Nernst des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydoréduction.
Relation entre enthalpie libre standard de réaction et potentiels standard des couples impliqués.	Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples mis en jeu. Déterminer la valeur du potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques (constantes d'équilibre, potentiels standard).
Approche thermodynamique du fonctionnement d'une pile électrochimique.	Relier tension à vide d'une pile et enthalpie libre de réaction. Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard.