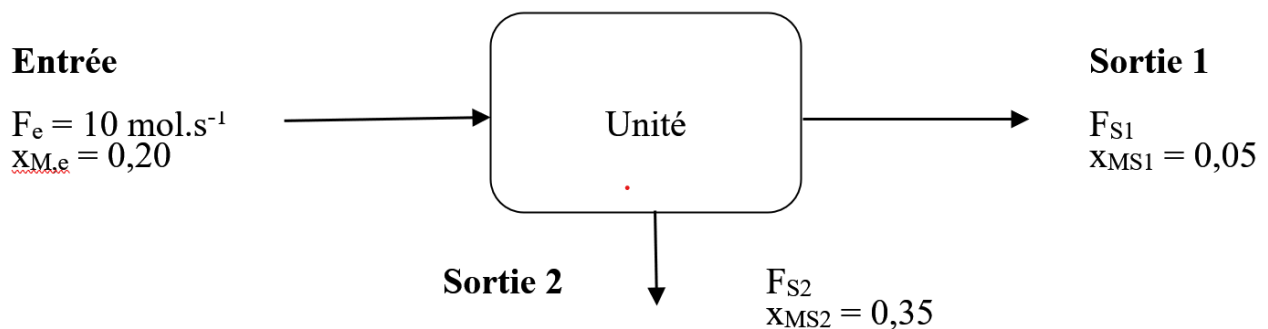


Exercice 1 : Bilans de matière d'une opération unitaire sans réaction chimique

Soit une opération unitaire mettant en jeu un mélange binaire liquide de méthanol (M) et d'eau (E) (miscibles en toutes proportions) et fonctionnant en **régime stationnaire** et **sans aucune réaction chimique**. Le schéma de l'unité associée est représenté ci-dessous : il comporte une entrée et deux sorties. La notation F représente un débit molaire TOTAL et x_M représente la fraction molaire en méthanol.



Compléter le tableau suivant, en indiquant pour le méthanol et l'eau les fractions molaires et les débits molaires, à l'entrée et pour chacune des sorties :

	$x_{i,e}$	$F_{i,e}$	$x_{i,s1}$	$F_{i,s1}$	$x_{i,s2}$	$F_{i,s2}$
Méthanol						
Eau						

Exercice 2 : Bilan de matière et taux de conversion

La combustion du méthane est menée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime stationnaire. Ce réacteur est alimenté en continu par 15 mol.h^{-1} de méthane, 35 mol.h^{-1} de dioxygène pur et 5 mol.h^{-1} de vapeur d'eau.

- 1) Écrire l'équation de la réaction d'oxydation complète du méthane en considérant que de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone sont produits.
- 2) Quel est le réactif limitant dans ces conditions ?
- 3) Pour un taux de conversion de 80 % de ce réactif limitant, calculer les débits molaires sortants du réacteur.
- 4) Même question si la transformation est totale.

Exercice 3 : Temps de passage et taux de conversion

Soit un réacteur ouvert parfaitement agité, siège de la transformation modélisée par l'équation en phase liquide : $A \rightarrow B$. On étudie son fonctionnement en régime stationnaire. La réaction est d'ordre 1 par rapport à A. La constante de vitesse notée k vaut $1,0 \text{ h}^{-1}$. Les débits volumiques en entrée et en sortie sont identiques. Dans le flux d'entrée, il n'y a que l'espèce chimique A ; sa concentration en entrée du réacteur vaut $c_{A,e} = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Exprimer les concentrations en sortie pour A et B en fonction du taux de conversion de A noté X_A .
- 2) Pour un temps de passage de 1,0 h, déterminer le taux de conversion de A ainsi que les concentrations en A et en B à la sortie du réacteur.

Exercice 4 : Utiliser un RPAC pour déterminer la constante de vitesse d'une réaction

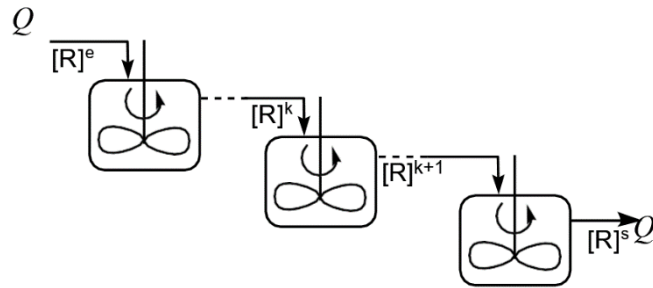
Soit la réaction en phase liquide $A \rightarrow B$ supposée d'ordre 1. Elle se produit dans un réacteur continu parfaitement agité de volume $V = 100 \text{ L}$ et de température fixée, avec un débit volumique $Q = 50,0 \text{ L.min}^{-1}$.

La concentration de A à l'entrée est $[A]_e = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. En sortie, la concentration de A a été divisée par un facteur 3,8.

- 1) Calculer le taux de conversion de A ainsi que le temps de passage de ce réacteur.
- 2) Donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la constante de vitesse k et de la concentration de A dans le réacteur, puis en fonction de k , de la concentration de A en entrée et du taux de conversion de A.
- 3) Établir le bilan de matière pour A. En déduire une autre expression de la vitesse de réaction en fonction du temps de passage, de la concentration en entrée de A et du taux de conversion de A.
- 4) Calculer la constante de vitesse k .

Exercice 5 : associations de RPAC

On étudie l'association en série de n RPAC isothermes de volumes V identiques. Le premier est alimenté par un flux liquide de débit volumique Q contenant un réactif R à la concentration $[R]_e$. La concentration en réactif en sortie du dernier réacteur est notée $[R]_s$. Le $k^{\text{ème}}$ réacteur reçoit un flux de réactif à la concentration $[R]_k$ et libère un flux de réactifs à la concentration $[R]_{k+1}$.



On suppose que le réactif R est converti en produits avec une cinétique d'ordre 1 par rapport à R avec une constante de vitesse k ($k = 5, 3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Le volume V de chaque réacteur est de 50 L et le débit volumique vaut $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

- 1) Déterminer la relation entre $[R]_{k+1}$ et $[R]_k$ en fonction de Q , k et V .
- 2) En déduire la relation entre $[R]_s$ et $[R]_e$ puis l'expression du taux de conversion en R en sortie de l'ensemble les réacteurs.
- 3) Quel doit être le nombre de RPAC à mettre en série pour obtenir un taux de conversion de 80 % ?
- 4) Quel serait le volume V_1 d'un RPAC unique permettant d'atteindre le même taux de conversion ? Commenter.
- 5) Quel serait le volume V_2 d'un réacteur piston unique permettant d'atteindre le même taux de conversion ? Commenter.
- 6) Montrer que quand n tend vers $+\infty$, la somme des volumes de tous les RPAC (V_{tot}) tend vers $-\frac{Q}{k} \ln(1 - X_R)$ avec X_R le taux de conversion de R. Commenter.

Exercice 6 : bilan thermique pour un réacteur siège d'une réaction exothermique

On étudie la réaction d'hydrolyse aqueuse d'un chlorure d'acyle sulfonique (**A**) menée dans un RPAC de volume $V = 50 \text{ L}$.

On précise que :

- l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse vaut $\Delta_r H^\circ = -251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- **A** est dissous dans l'eau à une concentration initiale $C_0 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- le débit du liquide (assimilé à de l'eau pure en entrée comme en sortie) vaut $Q = 0,1 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$
- le liquide qui contient uniquement **A** entre dans le réacteur à $T_e = 20 \text{ }^\circ\text{C}$
- la paroi externe du réacteur a une surface de $S = 0,5 \text{ m}^2$ et est maintenue à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
- le coefficient d'échange thermique au travers de la paroi vaut $h = 500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

1) Quelle est l'expression de la puissance thermique \mathcal{P}_{th} échangée entre le réacteur et le milieu extérieur ?

2) À l'aide du premier principe industriel de la thermodynamique, montrer que :

$$\mathcal{P}_{th} = Q \Delta_r H^\circ C_0 X + Q \rho_{\text{eau}} c_{Pm,\text{eau}} (T_s - T_e)$$

où X est le taux de conversion de **A** et T_s la température en sortie de réacteur.

- 3) En déduire la valeur de T_s pour avoir un taux de conversion de 80 %.
- 4) En l'absence d'un système refroidissant la paroi externe du réacteur, quelle serait la température en sortie pour un taux de conversion de 80 % ?

Données :

- capacité thermique massique de l'eau $c_{P m, eau} = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- masse volumique de l'eau $\rho_{eau} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$.

Exercice 1 : Bilans de matière d'une opération unitaire sans réaction chimique

Par conservation de la matière en méthanol : $x_{M,e} \cdot F_e = x_{M,S1} \cdot F_{S1} + x_{M,S2} \cdot F_{S2}$

Par conservation de la matière totale : $F_e = F_{S1} + F_{S2}$

On obtient un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} 2 = 0,05 \cdot F_{S1} + 0,35 \cdot F_{S2} \\ 10 = F_{S1} + F_{S2} \end{cases}$$

avec F_{S1} et F_{S2} en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

A.N : $F_{S1} = F_{S2} = 5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

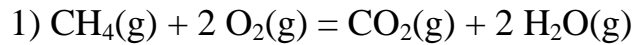
On remplit le tableau en écrivant :

Pour l'entrée : $x_{\text{eau},e} = 1 - x_{M,e}$
 $F_{i,e} = x_{i,e} \cdot F_e$

Pour chaque sortie : $x_{\text{eau},S} = 1 - x_{M,S}$
 $F_{i,S} = x_{i,S} \cdot F_S$

	$x_{i,e}$	$F_{i,e}$	$x_{i,S1}$	$F_{i,S1}$	$x_{i,S2}$	$F_{i,S2}$
Méthanol	0,2	2 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	0,05	0,25 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	0,35	1,75 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Eau	0,8	8 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	0,95	4,75 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	0,65	3,25 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

Exercice 2 : Bilan de matière et taux de conversion



2) $F_{\text{O}_2,e} > 2 F_{\text{CH}_4,e}$ donc $\text{CH}_4(\text{g})$ est le réactif limitant.

On peut aussi utiliser ξ l'avancement par unité de temps pour le visualiser.

Remarque : il est toujours plus commode pour le tableau Entrée/Sortie de travailler avec un coefficient stoechiométrique de 1 devant le réactif limitant dans l'équation-bilan.

Tableau Entrée/Sortie en débits molaires ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$) valable pour 2) et 3) :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Entrée	$F_{\text{CH}_4,e} = 15 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$	$F_{\text{O}_2,e} = 35 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$	0	$F_{\text{H}_2\text{O},e} = 5 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$
Sortie	$F_{\text{CH}_4,s} =$ $F_{\text{CH}_4,e} (1 - X_{\text{CH}_4})$	$F_{\text{O}_2,s} =$ $F_{\text{O}_2,e}$ $- 2 F_{\text{CH}_4,e} X_{\text{CH}_4}$	$F_{\text{CO}_2,s} =$ $F_{\text{CH}_4,e} X_{\text{CH}_4}$	$F_{\text{H}_2\text{O},s} =$ $F_{\text{H}_2\text{O},e}$ $+ 2 F_{\text{CH}_4,e} X_{\text{CH}_4}$

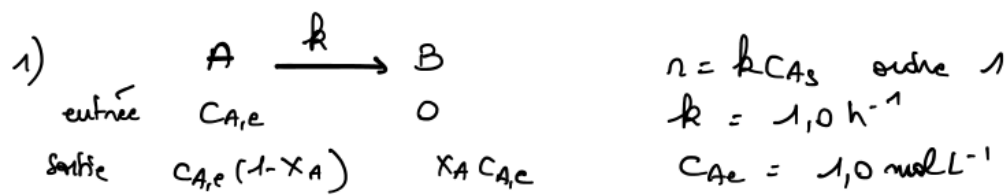
2) $X_{\text{CH}_4} = 0,80$

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Sortie	$3 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$	$11 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$	$12 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$	$29 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$

3) $X_{\text{CH}_4} = 1$

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Sortie	0	$5 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$	$15 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$	$35 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$

Exercice 3 : Temps de passage et taux de conversion



2) $F_{A,e} - rV = F_{A,s} = F_{A,e}(1-X_A)$
 $rV = F_{A,e} X_A$

$F_{A,e} = C_{A,e} Q \Rightarrow rV = C_{A,e} Q X_A$
 $r = k C_{A,s} = k C_{A,e}(1-X_A)$

$\Rightarrow kV C_{A,e}(1-X_A) = C_{A,e} Q X_A$

$\tau = \frac{V}{Q} = 1,0 \text{ h}$

$k\tau(1-X_A) = X_A$

$X_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{1}{2} = 0,5$

$C_{A,s} = C_{A,e}(1-X_A) = \frac{C_{A,e}}{2}$

$C_{B,s} = C_{A,e} X_A = \frac{C_{A,e}}{2}$

A.N : $C_{A,s} = C_{B,s} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 4 : Utiliser un RPAC pour déterminer la constante de vitesse d'une réaction

1] En sortie : $[A]_s = [A]_e (1 - X_A)$ donc $X_A = 1 - \frac{[A]_s}{[A]_e}$

A.N) $\frac{[A]_s}{[A]_e} = \frac{1}{3,8}$ donc $X_A = 1 - \frac{1}{3,8} = \boxed{0,74}$

Par définition : $\tau = \frac{V}{Q}$ A.N) $\tau = \frac{100}{50} \text{ min} = \boxed{2 \text{ min}}$

2] ordre 1 : $r = k[A] = k[A]_s$ (hypothèse pour un RPAC)
 $[A] = [A]_s$
 $r = k[A]_e(1 - X_A)$

3] Bilan de matière :

$$F_{A,e} + N_A r V = F_{A,s}$$

soit $Q \cdot [A]_e - r V = Q \cdot [A]_s$ donc $r = Q \left(\frac{[A]_e - [A]_s}{V} \right)$

avec $[A]_e - [A]_s = [A]_e \cdot X_A$

d'où $r = \frac{[A]_e \cdot X_A}{\tau}$

4] $k \cdot [A]_e (1 - X_A) = \frac{[A]_e \cdot X_A}{\tau}$ d'où $k = \frac{X_A}{\tau(1 - X_A)}$

A.N) $k = \frac{1 - \frac{1}{3,8}}{2 \cdot \frac{1}{3,8}} \text{ min}^{-1} = \boxed{1,4 \text{ min}^{-1}}$

Les réacteurs ouverts permettent aussi d'étudier la cinétique des réactions qui s'y déroulent !

Exercice 5 : associations de RPAC

1] Bilan de matière pour le réactif R sur le $k^{\text{ème}}$ réacteur :

$$F_{R,e} - rV = F_{R,s} \quad (\text{on écrit l'équation-bilan de la réaction sous la forme } R = \text{produits})$$

soit

$$[R]_k \cdot Q - V \cdot k [R]_{k+1} = [R]_{k+1} \cdot Q$$

↳ dans le réacteur : $[R] = [R]_s = [R]_{k+1}$

$$\text{donc } [R]_{k+1} = \left(\frac{Q}{Q+kV} \right) [R]_k$$

2] Entre l'entrée et la sortie, il y a n RPAC et sur chacun d'entre eux, on peut faire un bilan de matière comme dans 1]

$$\text{donc } [R]_s = \left(\frac{Q}{Q+kV} \right)^n [R]_e$$

3] Pour un taux de conversion $X_R = 0,80$, on a $[R]_s = [R]_e (1 - X_R)$

$$\text{donc } 1 - X_R = \left(\frac{Q}{Q+kV} \right)^n \quad \text{donc } n = \frac{\ln(1 - X_R)}{\ln\left(\frac{Q}{Q+kV}\right)}$$

$$\text{A.N. } n = \frac{\ln(0,20)}{\ln\left(\frac{10}{10 + 5 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 50}\right)} = 6,85 \approx 7$$

Il faut mettre **7 RPAC en série** pour obtenir un taux de conversion de 80%.

4] Pour un seul RPAC : $[R]_s = \left(\frac{Q}{Q+kV_1} \right) [R]_e = (1 - X_R) [R]_e$

donc

$$1 - X_R = \frac{Q}{Q+kV_1} \Leftrightarrow (Q+kV_1)(1 - X_R) = Q$$

$$\Leftrightarrow V_1 = \frac{Q X_R}{k(1 - X_R)}$$

$$\text{A.N. } V_1 = \frac{10 \cdot 0,80}{5 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,20} \text{ L} = \boxed{755 \text{ L}}$$

V_1 est très grand et supérieur à $7V = 350 \text{ L}$ correspondant au volume de l'ensemble des RPAC en série nécessaires pour atteindre $X_R = 0,80$.

$$\text{6) } 1 - X_R = \left(\frac{Q}{Q + kV} \right)^n \quad \text{donc } n \cdot \ln \left(\frac{Q}{Q + kV} \right) = \ln(1 - X_R)$$

$$\text{donc } \frac{Q}{Q + kV} = \exp \left(\frac{\ln(1 - X_R)}{n} \right)$$

$$(Q + kV) \cdot \exp \left(\frac{\ln(1 - X_R)}{n} \right) = Q$$

$$V = \frac{Q}{k} \left(\exp \left(\frac{-\ln(1 - X_R)}{n} \right) - 1 \right)$$

$$\text{et } V_{\text{TOT}} = nV \quad \text{donc } \boxed{V_{\text{TOT}} = \frac{nQ}{k} \left(\exp \left(\frac{-\ln(1 - X_R)}{n} \right) - 1 \right)}$$

On fait un développement limité :

$$n \rightarrow +\infty : \exp \left(\frac{-\ln(1 - X_R)}{n} \right) \rightarrow 1 - \frac{\ln(1 - X_R)}{n}$$

donc

$$V_{\text{TOT}} \rightarrow \frac{nQ}{k} \left(-\frac{\ln(1 - X_R)}{n} \right) \quad \text{soit } \boxed{V_{\text{TOT}} \rightarrow -\frac{Q}{k} \ln(1 - X_R)}$$

V_{TOT} tend donc vers le volume
d'un réacteur piston.

On peut voir un réacteur piston comme une cascade infinie de
mico-réacteurs RPAC.

Exercice 6 : Bilan thermique pour un réacteur siège d'une réaction exothermique

1) $\boxed{P_{th} = hS (T_p - T)}$ avec $T_p =$ Température de la paroi
 $T =$ Température dans le réacteur = T_s

2) Premier principe industriel :

$$\sum_j F_{j,s} H_j - \sum_j F_{j,e} H_j = P_{th}$$

En sortie : on a un liquide qui a la capacité thermique et la masse volumique de l'eau

Ce liquide contient :

- le reste de A : $C_{A,s} = C_0 (1 - X)$
- les produits de l'hydrolyse

En entrée : on a un liquide qui a également la capacité thermique et la masse volumique de l'eau.

Ce liquide contient A à la concentration $C_{A,e} = C_0$

On a donc :

$$F_{A,s} \cdot H_{A,s} + \sum F_{prod,s} \cdot H_{prod,s} - F_{A,e} \cdot H_{A,e} = P_{th}$$

$$F_{A,e} \cdot (1 - X) \cdot H_{A,s} + \sum F_{prod,s} \cdot H_{prod,s} - F_{A,e} \cdot H_{A,e} = P_{th}$$

$$F_{A,e} \cdot X \cdot \Delta_r H^\circ + F_{A,e} (H_{A,s} - H_{A,e}) = P_{th}$$

on assimile $\Delta_r H$ et $\Delta_r H^\circ$

$\hookrightarrow C_{peau} (T_s - T_e)$ avec $C_{peau} =$ capacité thermique molaire
 (A assimilé à H_2O)

donc $C_{peau} = c_{p,m, eau} \times M_{eau}$

$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ $\hookrightarrow J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ $\hookrightarrow g \cdot mol^{-1}$

donc

$$C_0 \cdot Q \cdot X \cdot \Delta_r H^\circ + C_0 Q \cdot c_{p,m, eau} \cdot M_{eau} (T_s - T_e) = P_{th}$$

d'où

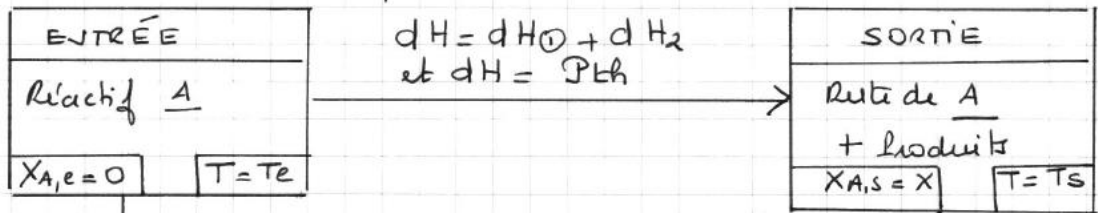
$C_0 \cdot M_{eau} = \rho_{eau}$ (A assimilé à H_2O)

$$\boxed{C_0 \cdot Q \cdot X \cdot \Delta_r H^\circ + Q \cdot \rho_{eau} \cdot c_{p,m, eau} (T_s - T_e) = P_{th}}$$

Autre façon de résoudre cette question : on décompose en imaginant une sortie fictive (S') telle que :

- de l'entrée (E) à (S') : on effectue un changement de température à composition constante du flux d'entrée (pas de τX)
- de (S') à (S) : on effectue un changement de composition isotherme du flux intermédiaire de même composition que le flux d'entrée

Bilan d'enthalpie pour une durée totale dt



pour une durée totale dt :

$$dH_1 = F_{A,e} \cdot C_{p,\text{eau}} (T_s - T_e) dt$$

$$= Q \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot C_{p,m,\text{eau}} (T_s - T_e) dt$$

$$dH_2 = \int \Delta_r H^0 dt$$

avec $\dot{\xi} = F_{A,e} \cdot X$
 $\dot{\xi} = C_0 \cdot Q \cdot X$



3) D'après 1) et 2) :

$$G Q_X \Delta_r H^\circ + Q_{\text{eau}} c_{p,m,\text{eau}} (T_s - T_e) = h S (T_p - T_s)$$

Dans notre cas : $T_e = T_p$

$$\text{donc } (T_s - T_e) (Q_{\text{eau}} c_{p,m,\text{eau}} + h S) = - G Q_X \Delta_r H^\circ$$

$$T_s = T_e - \frac{G Q_X \Delta_r H^\circ}{Q_{\text{eau}} c_{p,m,\text{eau}} + h S}$$

$$\text{(A.N)} \quad T_s = 20 - \frac{950 \cdot 0,1 \cdot 980 \cdot (-251 \cdot 10^3)}{91 \cdot 1000 \cdot 4,18 + 500 \cdot 95} \quad \text{en } ^\circ\text{C}$$

$$T_s = 20 + 15 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{soit } \boxed{T_s = 35 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$4) P_{th} = 0 \Rightarrow T_s = T_e - \frac{G Q_X \Delta_r H^\circ}{Q_{\text{eau}} \cdot c_{p,m,\text{eau}}}$$

$$\text{(A.N)} \quad T_s = 20 + 24 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{soit } \boxed{T_s = 44 \text{ } ^\circ\text{C} > 35 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

puisque il n'y a plus de système permettant de refroidir le contenu du réacteur et que la réaction est exothermique.