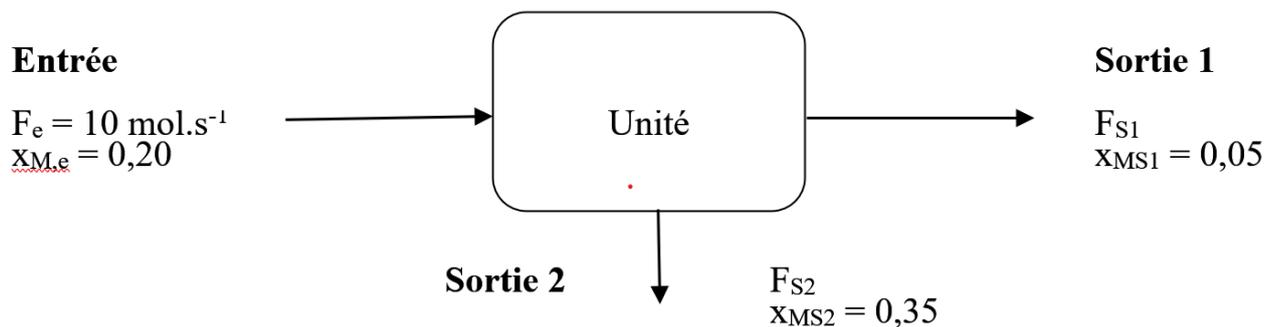


## **Exercice 1 : Bilans de matière d'une opération unitaire sans réaction chimique**

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  $15 \text{ mol.h}^{-1}$  de méthane,  $35 \text{ mol.h}^{-1}$  de dioxygène pur et  $5 \text{ mol.h}^{-1}$  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**

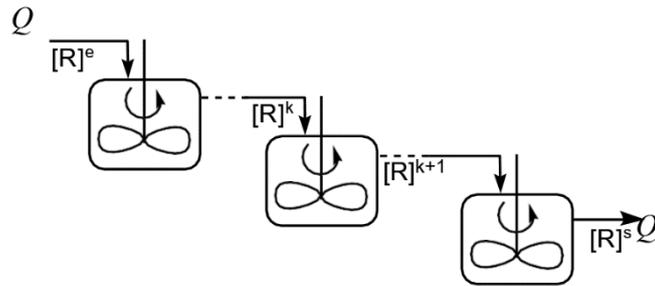
Soit la réaction en phase liquide  $A \rightarrow B$  supposée d'ordre 1. Elle se produit dans un réacteur continu parfaitement agité de volume  $V = 100 \text{ L}$  et de température fixée, avec un débit volumique  $Q = 50,0 \text{ L.min}^{-1}$ .

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 ( $V_{\text{tot}}$ ) 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 :  $F_{S1} = F_{S2} = 5 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$

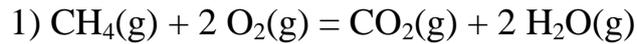
On remplit le tableau en écrivant :

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

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

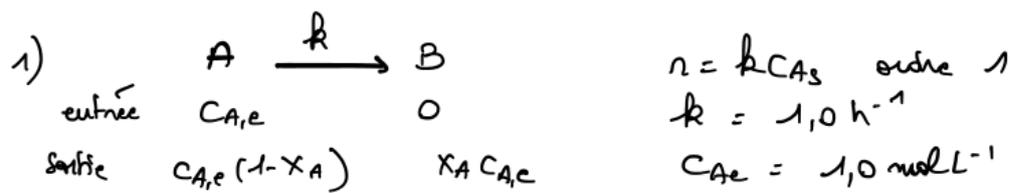
2)  $X_{\text{CH}_4} = 0,80$

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
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

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

$V_{\text{TOT}}$  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  $C_{peau} = c_{p,m, eau} \times M_{eau}$

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

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

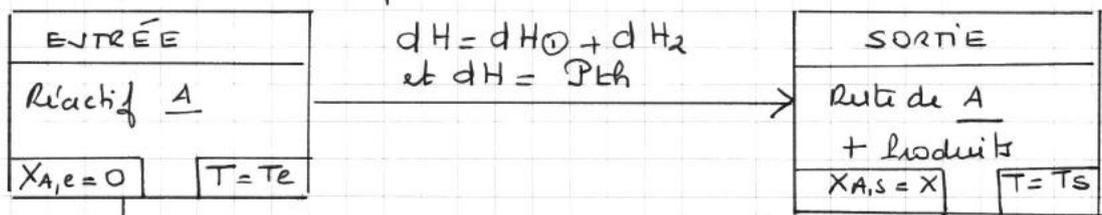
$C_0 \cdot M_{eau} = \rho_{eau}$  (A assimilé à  $H_2O$ )

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

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  $\tau X$ )
- 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  $dt$  :

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

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

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

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.