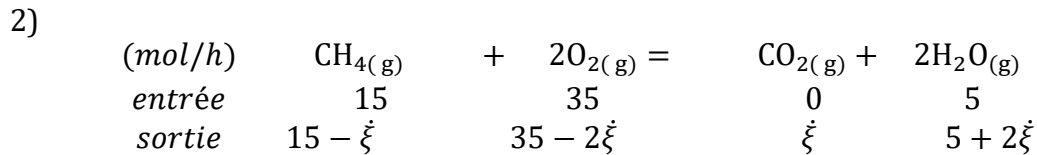
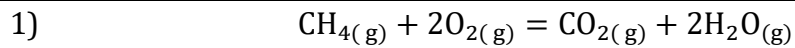
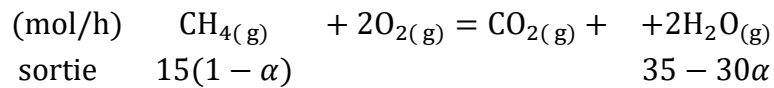
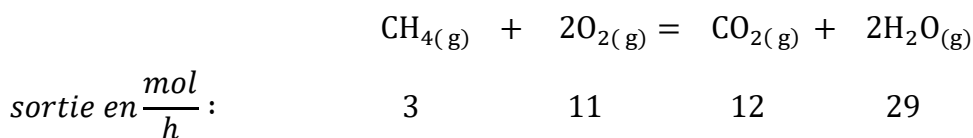


Exercice 1- Débits molaires associés à la combustion du méthane

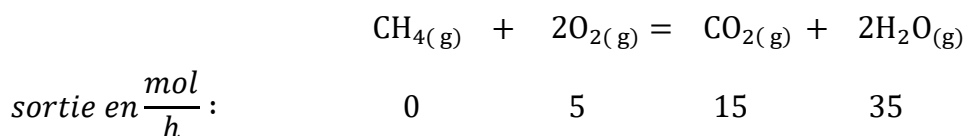
Le réactif limitant est le méthane ($\xi_{\max} = 15 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$). Comme $\alpha = \xi / \xi_{\max}$, on en déduit un tableau d'avancement en taux de conversion :



3) Pour $\alpha = 80\%$, on a :



4) Pour $\alpha = 100\%$, on a :



Exercice 2 d'après Agrégation de chimie 2008

1) Bilan sur RS

$$\begin{aligned} n_{RS}(t + dt) &= n_{RS}(t) + dn_{RS}^e - dn_{RS}^s + dn_{RS}^r \\ n_{RS}(t + dt) - n_{RS}(t) &= J_e dt - J_s dt - vV dt \\ \frac{n_{RS}(t + dt) - n_{RS}(t)}{dt} &= \frac{dn_{RS}}{dt} = J_e - J_s - vV \end{aligned}$$

2)

$$J_e = \left(\frac{dn_{RS}}{dt} \right)_{\text{entrée}} = \left(\frac{d[RS]_e V}{dt} \right)_{\text{entrée}} = [RS]_e \left(\frac{dV}{dt} \right)_{\text{entrée}} = [RS]_e D_e$$

De même : $J_s = [RS]_s D_s$ 3) En régime stationnaire : $\frac{dn_{RS}}{dt} = 0 \Rightarrow D([RS]_e - [RS]_s) = vV$

4)

$$\left[\frac{V}{D} \right] = \frac{[V]}{[V]/[t]} = [t]$$

τ correspond au temps nécessaire pour que passe dans le réacteur un volume de fluide égal au volume total du réacteur.

5)

$$v = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}$$

La modification de τ (via le réglage de D ou de V) permet de moduler la vitesse de la réaction.

6) Le réacteur est parfaitement agité : la concentration à l'intérieur est égale à la concentration en sortie $[RS] = [RS]_s$.

7)

$$v = k[RS]^n = k[RS]_s^n \Rightarrow \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} = k[RS]_s^n$$

8)

$$\ln \left[\frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} \right] = \ln k + n \ln [RS]_s$$

Une régression linéaire du type $Y = aX + b$ avec $Y = \ln \left[\frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} \right]$ et $X = \ln [RS]_s$ donne : $r = 0,99989$; $a = 1,01$; $b = -0,54 = \ln k$

On trouve $n = 1$ et $k = 0,58 \text{ h}^{-1}$

Exercice 3-Réaction d'ordre 2.

$$1) \tau = V/D_V = 150 \text{ s}$$

2) En réalisant un bilan sur l'un ou l'autre des réactifs (noté A) on a

$$n_A(t + dt) = n_A(t) + dn_A^e - dn_A^s + dn_A^r$$

En régime stationnaire : $0 = D_V[A]^e dt - D_V[A]^s dt - vVdt$

Or la réaction de S_N2 est d'ordre 2 par rapport aux réactifs. Comme ils sont introduits avec la même concentration initiale, on en déduit

$$v = k[C_2H_5I_{(aq)}][OH_{(aq)}^-] = k([A]^s)^2$$

$$\Rightarrow D_V[A]^e - D_V[A]^s - k([A]^s)^2 V = 0$$

$$\Rightarrow k\tau([A]^s)^2 + [A]^s - [A]^e = 0$$

Le discriminant vaut $\Delta = 1 + 4k\tau[A]^e > 0$

La seule racine positive est:

$$[A]^s = \frac{\sqrt{1 + 4k\tau[A]^e} - 1}{2k\tau} = 0,42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Soit un taux de conversion de 58%

3) En réalisant un bilan sur une tranche du RP en régime stationnaire

$$0 = D_V[A](x) - D_V[A](x + dx) - vSdx$$

$$\Rightarrow D_V d[A] = -k[A]^2 S dx$$

En séparant les variables, on a :

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -\frac{kS}{D_V} dx$$

$$\Rightarrow \int_{[A]^e}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^L \frac{kS}{D_V} dx$$

$$\Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]^e} = -\frac{kSL}{D_V} = -k\tau$$

$$\Rightarrow [A]^s = \frac{1}{k\tau + 1/[A]^e} = 0,23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le taux de conversion est donc de 77 %, supérieur à celui d'un RCPA de même volume

Exercice 4 - Température en sortie de réacteur

1) Le réacteur étant parfaitement agité, sa température vaut T_s , on a

$$\mathcal{P}_{\text{th}} = -hS(T_s - T_e)$$

Cette valeur est négative car le réacteur cède de l'énergie thermique au milieu extérieur.

2) Le premier principe exprimé en puissance s'écrit

$$\mathcal{P}_{\text{th}} = \mathcal{P}_\chi + \mathcal{P}_\varphi$$

$$\mathcal{P}_\varphi = D_V \rho_{\text{eau}} c_{P \text{ eau}} (T_s - T_e)$$

$$\mathcal{P}_\chi = \Delta_r H^\circ \nu V$$

En réalisant un bilan de matière en régime stationnaire sur C, on a

$$D_V c_0 dt - D_V c_0 (1 - \alpha) - \nu V dt = 0$$

$$\Rightarrow \nu V = D_V c_0 \alpha$$

d'où la formule demandée.

3)

$$-hS(T_s - T_e) = \Delta_r H^\circ D_V c_0 \alpha + D_V \rho_{\text{eau}} c_{P \text{ eau}} (T_s - T_e)$$

$$\Rightarrow T_s = T_e - \frac{\Delta_r H^\circ D_V c_0 \alpha}{hS + D_V \rho_{\text{eau}} c_{P \text{ eau}}} = 35^\circ \text{C}$$

Exercice 5

1)

$$[A]^e = \frac{C_A^0 D_{V,A}}{(D_{V,A} + D_{V,HO^-})} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HO^-]^e = \frac{C_{HO^-}^0 - D_{V,HO^-}}{(D_{V,A} + D_{V,HO^-})} = 0,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HO^-]^e = 45[A]^e \text{ donc } v = k[HO^-][A] \approx k_{app}[A] \text{ avec } k_{app} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} = k[HO^-]^e$$

2) Bilan de matière sur A

$$n_A(t + dt) = n_A(t) + dn_A^e - dn_A^s + dn_A^r$$

$$\text{En régime stationnaire } 0 = D_{V,A}[A]^e dt - D_{V,A}[A]^s dt - vV dt$$

Le taux de conversion en A (noté α) vérifie : $[A]^s = [A]^e(1 - \alpha) = C_A^0(1 - \alpha)$. D'où

$$\alpha D_{V,A}[A]^e = k_{app}[A]^e(1 - \alpha)V \Rightarrow V = \frac{\alpha D_{V,A}}{k_{app}(1 - \alpha)} = 302 \text{ L}$$

3) Le bilan de matière sur A dans une tranche du RP donne :

$$0 = D_{V,A}[A](x)dt - D_{V,A}[A](x + dx)dt - vS dx dt \Rightarrow D_{V,A}d[A] = -k_{app}[A]S dx$$

$$\Rightarrow \int_{[A]^e}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\frac{k_{app}S}{D_{V,A}} \int_0^L dx \Rightarrow \ln\left(\frac{[A]^s}{[A]^e}\right) = -\frac{k_{app}SL}{D_{V,A}} = -\frac{k_{app}V}{D_{V,A}}$$

$$\Rightarrow \ln(1 - \alpha) = -\frac{k_{app}V}{D_{V,A}} \Rightarrow V = -\frac{D_{V,A}}{k_{app}} \ln(1 - \alpha) = 47,6 \text{ L}$$

4) Le bilan en A dans le réacteur 1 donne : $D_{V,A}[A]_1^e - D_{V,A}[A]_1^s = k_{app}[A]_1^s V$ Le bilan en A dans le réacteur 2 donne : $D_{V,A}[A]_2^e - D_{V,A}[A]_2^s = k_{app}[A]_2^s V$ Or $[A]_2^e = [A]_1^s$, donc en sommant les deux égalités on a : $D_{V,A}[A]_1^e - D_{V,A}[A]_2^s = k_{app}([A]_1^s + [A]_2^s)V$ De plus, le premier bilan donne : $[A]_1^s = \frac{D_{V,A}[A]_1^e}{D_{V,A} + k_{app}V}$ Et le taux de conversion en sortie du second réacteur vérifie : $[A]_2^s = [A]_1^e(1 - \alpha)$. On en déduit que :

$$\alpha D_{V,A}[A]_1^e = k_{app} \left(\frac{D_{V,A}[A]_1^e}{D_{V,A} + k_{app}V} + [A]_1^e(1 - \alpha) \right) V$$

$$\Rightarrow \alpha D_{V,A} = k_{app} \left(\frac{D_{V,A}}{D_{V,A} + k_{app}V} + (1 - \alpha) \right) V \text{ soit } V = 55,1 \text{ L}$$

Exercice 6.

1) Bilan de matière en R dans le $k^{\text{ème}}$ RCPA : $n_R(t + dt) = n_R(t) + dn_R^k - dn_R^{k+1} + dn_R^r$
 En régime stationnaire $0 = D_V [R]^k dt - D_V [R]^{k+1} dt - vV dt$
 Or $v = k[R]^{k+1}$, donc $[R]^{k+1} = \frac{[R]^k}{1 + \frac{kV}{D_V}}$

2) Par récurrence, on a

$$[R]^s = \frac{[R]^e}{\left(1 + \frac{kV}{D_V}\right)^n} = [R]^e (1 - \alpha) \Rightarrow \alpha = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{kV}{D_V}\right)^n}$$

$$\ln(1 - \alpha) = -n \cdot \ln\left(1 + \frac{kV}{D_V}\right) \quad \text{donc} \quad n = -\frac{\ln(1 - \alpha)}{\ln\left(1 + \frac{kV}{D_V}\right)} \approx 6,8$$

Il faut mettre 7 RCPA en série pour obtenir le taux de conversion souhaité.

3) Le taux de conversion pour un seul RCPA vérifie : $1 - \alpha = \frac{1}{\left(1 + \frac{kV_1}{D_V}\right)}$

On en déduit que $V = \frac{D_V}{k} \left(\frac{1}{1 - \alpha} - 1\right) = 755 \text{ L}$

Ce volume est deux fois plus grand que le volume total d'une installation de 7 RCPA en série.

4) Pour un réacteur piston, on a montré dans le cours que

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{kV}{D_V}\right) \Rightarrow V_2 = -\frac{D_V}{k} \ln(1 - \alpha) = 304 \text{ L}$$

Ce volume est inférieur au volume total d'une installation de 7 RCPA en série. On retrouve que le RP est plus performant que le RCPA même en série.

5)

$$1 - \alpha = \frac{1}{\left(1 + \frac{kV}{D_V}\right)^n} \Rightarrow (1 - \alpha)^{-\frac{1}{n}} = 1 + \frac{kV}{D_V} \Rightarrow V = \frac{D_V}{k} \left((1 - \alpha)^{-\frac{1}{n}} - 1\right)$$

Donc : $(1 - \alpha)^{-\frac{1}{n}} - 1 = \exp\left(-\frac{\ln(1 - \alpha)}{n}\right) - 1 \approx 1 - \frac{\ln(1 - \alpha)}{n} - 1 = -\frac{\ln(1 - \alpha)}{n}$

$$V_{tot} = nV = -\frac{D_V}{k} \ln(1 - \alpha)$$

On en déduit qu'une association d'une infinité de RCPA est équivalente à un RP.

Exercice 7.

1) Pour un réacteur piston, un bilan de matière en régime stationnaire donne

$$D_V[A](x) - D_V[A](x + dx) = v dV$$

$$\Rightarrow -D_V d[A] = k[A] dV$$

En introduisant le taux de conversion α tel que $[A] = [A]^e(1 - \alpha)$, on a

$$D_V[A]^e d\alpha = k[A] dV = k[A]^e(1 - \alpha) dV$$

$$\Rightarrow dV = \frac{D_V}{k(1 - \alpha)} d\alpha \Rightarrow V = -\frac{D_V}{k} \ln(1 - \alpha)$$

Comme $\alpha = 63,2\%$, on a $\frac{kV}{D_V} = 1$

pour un RCPA, un bilan de matière en régime stationnaire donne :

$$D_V[A]^e - D_V[A]^s = v dV$$

Or $[A]^s = [A]^e(1 - \alpha)$, donc

$$\alpha D_V[A]^e = k[A]^s V = k[A]^e(1 - \alpha)V$$

$$\Rightarrow \alpha \frac{D_V}{kV} = 1 - \alpha \Rightarrow \alpha = \left(1 + \frac{D_V}{kV}\right)^{-1}$$

Comme $\frac{kV}{D_V} = 1$, on déduit que $\alpha = 50\%$

2) Pour des réacteurs de volume $V/2$, on a

$$\alpha_{\text{RCPA}} = \left(1 + \frac{2D_V}{kV}\right)^{-1}$$

avec $\frac{kV}{D_V} = 1$, on a $\alpha_{\text{RCPA}} = 1/3$

$$\int_0^{V/2} dV = \int_{\alpha_{\text{RCPA}}}^{\alpha_f} \frac{D_V}{k(1 - \alpha)} d\alpha \Rightarrow \frac{V}{2} = -\frac{D_V}{k} \ln\left(\frac{1 - \alpha_f}{1 - \alpha_{\text{RCPA}}}\right)$$

$$\Rightarrow -\frac{kV}{2D_V} = \ln\left(\frac{1 - \alpha_f}{1 - \alpha_{\text{RCPA}}}\right) \Rightarrow 1 - \alpha_f = (1 - \alpha_{\text{RCPA}}) \exp\left(-\frac{kV}{2D_V}\right)$$

$$\Rightarrow \alpha_f = 1 - (1 - \alpha_{\text{RCPA}}) \exp\left(-\frac{kV}{2D_V}\right)$$

Or, on a toujours $\frac{kV}{D_V} = 1$, donc:

$$\alpha_f = 1 - \left(1 - \frac{1}{3}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\right) = 59,6\%$$