

EXERCICES

Exercice 1

Une enzyme E catalyse la fermentation d'un substrat A pour produire un composé R. Déterminer le volume du RPAC nécessaire pour obtenir une conversion de 95% du réactif A. Le flux d'entrée est caractérisé par un débit $D_V = 25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une concentration en réactif $C_{A0} = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On travaille en régime permanent. La cinétique de la fermentation $A \rightarrow B$ s'exprime par la relation suivante avec v_{dA} vitesse de disparition de A en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$:

$$v_{dA} = \frac{0,1 \times C_A}{1 + 0,5 \times C_A}$$

Exercice 2 :

On étudie la polymérisation d'un alcène dans un RCPA.

On peut modéliser la polymérisation par la réaction : $n \text{ M} \rightarrow \text{P}$
où M représente le monomère et P le polymère.

La valeur de n étant aléatoire, on définit la vitesse de polymérisation comme la vitesse de disparition du monomère.

Un mélange liquide de monomère M ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et d'inhibiteur I ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est introduit dans le réacteur avec un débit volumique de $1,2 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$. La vitesse de polymérisation est donnée par la relation :

$$v = k_p [M] \sqrt{\frac{2k_0[I]_0}{k_t}}$$

avec :

- [M], la concentration en monomère;
- $[I]_0$, la concentration initiale en inhibiteur;
- k_p , la vitesse de propagation ($10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$);
- k_0 , la vitesse d'initiation (10^{-3} s^{-1});
- k_t , la vitesse de terminaison ($5\cdot 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

Déterminer le volume du réacteur nécessaire pour obtenir un taux de conversion de 80 % en monomère.

Exercice 3 :

Soit un réacteur ouvert de volume $V = 1 \text{ L}$ parfaitement agité en régime permanent siège de la réaction en phase liquide $A \rightarrow B$. La réaction admet un ordre par rapport à A noté α . On alimente le réacteur uniquement en A, la concentration en entrée du composé A vaut $C_{A,e} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Suivant le débit volumique Q_V (identique en entrée et en sortie), on mesure la concentration de A en sortie, $C_{A,s}$. Déterminer α .

$Q_V (\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	0,10	0,20	0,40	0,50	0,60	0,80	1,0
$C_{A,s} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0,35	0,46	0,57	0,61	0,64	0,69	0,72

Exercice 4

Soit la réaction $A \rightarrow$ produits d'ordre 1 et de constante de vitesse $k = 4,00 \text{ h}^{-1}$. La solution de A que l'on souhaite faire réagir entre dans le réacteur avec le débit de $10,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le taux de conversion souhaité est de 99,0 %.

1. En réacteur discontinu fermé, calculer le temps de séjour d'un tel procédé. En admettant que le temps de vidange, de nettoyage et de remplissage pour une seconde manipulation soit de 30 minutes, combien peut-on faire de réaction par jour ? Quelle doit être la taille du réacteur ?
2. Mêmes questions pour un réacteur agité continu.
3. Mêmes questions pour un réacteur piston.
4. Mêmes questions dans le cas où trois réacteurs agités continus sont placés en série.

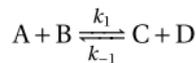
Exercice 5 :

On étudie la réaction de S_N2 entre l'iodure d'éthyle C_2H_5I et les ions hydroxyde HO^- dans l'eau. À la température de l'expérience, la constante de vitesse de la réaction vaut $k = 2,21 \cdot 10^{-2} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. La réaction est menée dans un RCPA de 750 L alimenté à un débit de $5 L \cdot s^{-1}$ avec les deux réactifs à la concentration de $1 mol \cdot L^{-1}$.

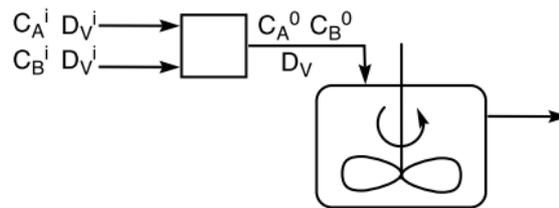
1. Calculer le temps de passage dans le réacteur.
2. Déterminer numériquement la concentration des produits à la sortie du réacteur et en déduire le taux de conversion.
3. Reprendre le calcul pour un réacteur piston de même volume. Commenter.

Exercice 6 :

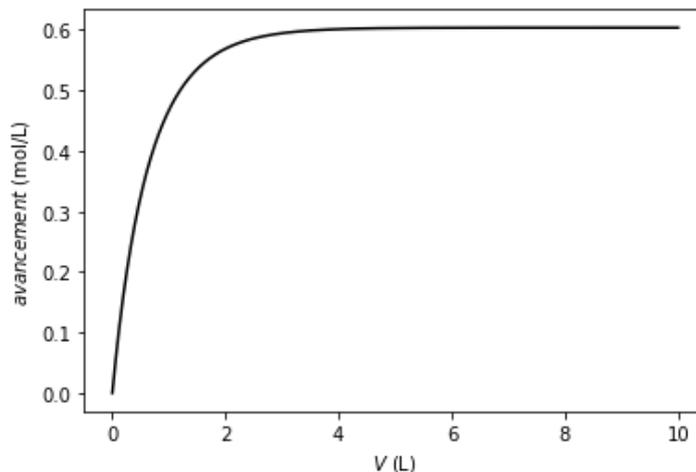
L'acétalisation d'un aldéhyde A par un diol vicinal B est menée dans un réacteur ouvert parfaitement agité fonctionnant en régime stationnaire et dont le volume vaut 120 L. La transformation est modélisée par la réaction suivante où C est l'acétal produit et D la molécule d'eau libérée :



Des solutions d'aldéhyde et de diol dans le cyclohexane de concentrations respectives $C_A^i = 2,8 mol \cdot L^{-1}$ et $C_B^i = 1,6 mol \cdot L^{-1}$ sont transférées dans une unité de pré-mélange avec des débits volumiques identiques notés D_V^i . Le schéma du réacteur est fourni ci-contre.



- 1- Les constantes de vitesse valent $k_1 = 7,0 L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$ et $k_{-1} = 3,0 L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. Déterminer la valeur des débits volumiques D_V^i pour obtenir un taux de conversion de 75 %.
- 2- Rappeler le mécanisme de la réaction étudiée.
- 3- En réalité cette réaction est menée dans un réacteur piston rempli d'une résine poreuse acide. Justifier.
- 4- En supposant que l'on envoie les mêmes débits dans le réacteur piston, proposer l'équation différentielle qui relie l'avancement et le volume ($d\xi$ et dV).
- 5- La résolution de cette équation différentielle par la méthode d'Euler permet de tracer l'avancement de la réaction en fonction du volume du réacteur piston : ce tracé est fourni ci-dessous. (*Rédiger un programme Python permettant d'obtenir ce tracé*). Sachant que la résine occupe 50% du volume du piston. En déduire un ordre de grandeur du volume du réacteur piston nécessaire pour obtenir le même taux de conversion qu'en sortie du RCPA. Conclure.



Exercice 7 : Réaction exothermique en RCPA

On étudie la réaction d'activation d'un alcool R-OH par un chlorure d'acyle sulfonique C dans un RCPA de volume $V = 50\text{L}$. On précise que :

- L'enthalpie standard de la réaction de protection vaut $\Delta_r H^\circ = -251 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - C est dissous dans l'alcool à une concentration initiale $C_o = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 - Le débit du liquide (assimilé à de l'alcool pur) vaut $D_v = 0,1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$
 - La capacité massique de l'alcool vaut $C_{p,al} = 2,20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 - Masse volumique de l'alcool : $\rho_{al} = 0,85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
 - Le liquide rentre dans le réacteur à température ambiante $T_e = 20^\circ\text{C}$
 - La paroi externe du réacteur a une surface de $S = 0,5 \text{ m}^2$, maintenue à $T_p = 20^\circ\text{C}$ par circulation d'un fluide caloporteur à son contact. 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. A l'aide du premier principe de la thermodynamique appliqué au réacteur, donner l'équation thermochimique qui s'y rapporte, en fonction du taux de conversion α du réactif C, et de certains des paramètres fournis.
 3. En déduire la valeur de la température de sortie T_s pour avoir un taux de conversion de 80%.
 4. Est-on garanti d'obtenir ce taux de conversion si la température est maintenue à cette valeur ? Justifier.

Exercice 8 : Réaction endothermique en RCPA

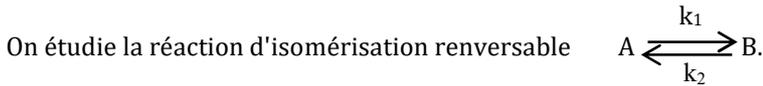
On étudie une réaction d'isomérisation modélisée par la réaction $I_1 \rightarrow I_2$ en phase liquide, d'ordre 1 par rapport à I_1 . La transformation est menée dans un RCPA donc le débit volumique est réglé à $145 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Le liquide a une masse volumique constante de $\rho = 0,9 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ et une température d'entrée de $T_e = 20^\circ\text{C}$.

1. Déterminer le volume que doit présenter le réacteur pour que le taux de conversion a soit de 90% avec une température de sortie de $T_s = 160^\circ\text{C}$
2. Pour obtenir de telles conditions, le réacteur est chauffé par une résistance R dans lequel circule un courant $I = 1 \text{ A}$. Déterminer la valeur de R.

Données :

- Constante de vitesse : $k = 2,61 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{14570}{T}\right)$ en h^{-1} avec T en kelvins ;
- Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ = 85,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Capacité thermique molaire de I_1 : $C_{p,m} = 520 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;
- Masse molaire de I_1 : $M = 250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice 9 : Réaction RENVERSABLEthermique en RCPA



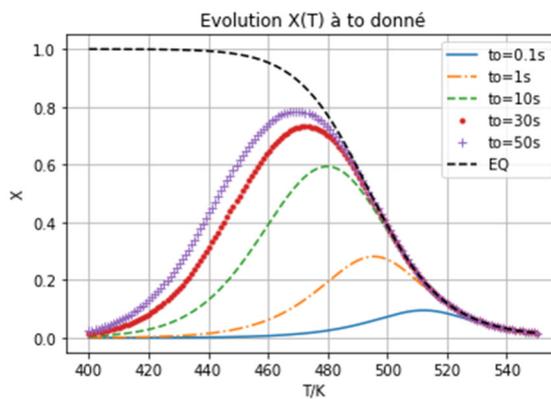
On donne les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation des constantes k_1 et k_2 qui suivent la loi d'Arrhénius:

$$A_1 = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad E_{a1} = 124,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad A_2 = 3,9 \cdot 10^{30} \text{ s}^{-1} \quad E_{a2} = 291,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est menée dans un réacteur continu parfaitement agité alimenté avec le débit volumique Q_e par une solution contenant l'espèce A à la concentration d'entrée C_{Ae} . Seuls les régimes permanents sont étudiés. Les débits volumiques d'entrée et de sortie sont égaux.

1. Exprimer le taux de conversion de A en sortie de réacteur en fonction des constantes de vitesse k_1 et k_2 et du temps de passage τ .
2. On cherche à représenter l'allure $X=f(T)$ avec T la température du réacteur pour différents temps de passage. Proposer un programme en langage Python permettant de représenter les allures voulues pour un temps de passage compris entre 0,1s et 50 s (on choisira de représenter 4 à 5 courbes). On rappelle que $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. On travaillera dans une gamme de températures comprises entre 400 et 550 K.
3. On souhaite rajouter sur la figure précédente la courbe donnant le taux de conversion à l'équilibre supposé atteint. Rappeler la relation entre les vitesses de la réaction directe et inverse à l'équilibre. En déduire l'expression du taux de conversion noté X_{eq} en fonction de T. Modifier le programme Python précédent pour rajouter à la figure ce nouveau tracé.
4. Le résultat obtenu est présenté à la figure suivante. Commenter le résultat, en indiquant le caractère endo ou exothermique de la réaction de l'isomérisation, lisible sur le graphe. Retrouver ce résultat numériquement à l'aide des données.

Chaque courbe présente un maximum de conversion, dont la température est différente pour chaque temps de passage. Il convient donc d'optimiser la température dans un réacteur pour travailler et obtenir ce maximum de conversion, quelle que soit sa valeur. Il est donc intéressant de connaître la courbe appelée Progression Optimale de Température (POT) qui donne les valeurs maximales de conversion en fonction de T.



Or si la conversion est maximale dans un réacteur donné (c'est-à-dire temps de passage donné), c'est parce que la vitesse de conversion de A dans le réacteur est elle-même maximale, indépendamment du temps de passage. On trouve donc l'équation de la courbe POT en cherchant le maximum de la vitesse de conversion r_A de A, par rapport à T, à X donné, ce X étant forcément X_{max} .

5. En déduire l'équation de la courbe POT, fournissant $X_{max} = f(T)$.
6. Superposer la courbe obtenue au faisceau de courbes déjà tracées à la question 4 en complétant à nouveau votre programme Python.
7. Pour mener à bien ce genre de réaction, il est intéressant de travailler avec une succession de 3 à 4 RCPA placés en série, de taille régulièrement variable, et aux températures qui suivent la courbe POT. Préciser un exemple d'un tel enchaînement de réacteurs (et leurs rapports de volume) et montrer son intérêt.

Exercice 10 :

On étudie la décomposition thermique du peroxyde de ditertiobutyle $(t\text{BuO})_{2(\ell)}$ dans un réacteur d'étude de volume $V = 500 \text{ mL}$ et de surface $S = 300 \text{ cm}^2$ alimenté en réactif liquide pur avec un débit constant $D_V = 3 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ à $T_e = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

La décomposition de $(t\text{BuO})_{2(\ell)}$ peut être modélisée par une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif et dont le facteur pré-exponentiel vaut $A = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ et l'énergie d'activation vaut $E_a = 157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le réacteur est refroidi par une double enveloppe maintenue à $T_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Le coefficient de transfert conducto-convectif vaut $h = 80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

On donne :

- la masse molaire de $(t\text{BuO})_{2(\ell)}$: $M = 146 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- la masse volumique de $(t\text{BuO})_{2(\ell)}$: $\rho = 900 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;
- la capacité thermique massique de $(t\text{BuO})_{2(\ell)}$: $c_p^\circ = 2,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- l'enthalpie standard de la réaction de décomposition $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En supposant que ce réacteur est un RCPA, discuter de sa stabilité

Méthode :

1. Connaissant la **loi de vitesse** de la réaction, procéder à un **bilan de matière** et, en utilisant la **loi d'Arrhénius**, établir l'**équation « cinétique »** reliant le **taux de conversion α** et la **température du réacteur T** . Coder, sous Python, une fonction `alphaCin(T)`.
2. En utilisant le **premier principe de la thermodynamique**, procéder à un **bilan thermo-chimique** pour établir l'**équation « thermo-chimique »** reliant le taux de conversion α et la température du réacteur T . Coder, sous Python, une fonction `alphaTh(T)`.
3. Tracer les deux fonctions à l'aide de la bibliothèque `matplotlib.pyplot` de sorte à **visualiser graphiquement** le(s) point(s) de fonctionnement.
Dédire graphiquement la **stabilité** de ce(s) point(s) de fonctionnement (justifier qualitativement).
4. En utilisant la méthode de la dichotomie ou la fonction `bisect` de la bibliothèque `scipy.optimize`, déterminer les coordonnées du (ou des) point(s) de fonctionnement.
5. A défaut d'une programmation, résoudre le système des deux équations pour trouver un point de fonctionnement.