



RPAC  
THERMIQUE

```
47 plt.legend()
48 plt.show()
```

On obtient alors le graphique suivant, Figure 5.

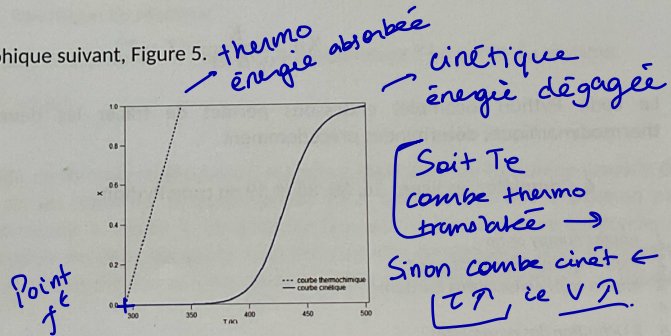


Figure 2- Graphique affiché après l'exécution du script Python.

7. Commenter le graphe précédent et en déduire si une élévation significative de température est possible dans ces conditions expérimentales.

8. Identifier deux paramètres expérimentaux sur lesquels jouer pour obtenir une élévation de température plus importante.

A. Si  $T \uparrow$  alors  $q_{\text{dégagée}} < q_{\text{absorbée}}$

Exo 1

### 1. Température en sortie de réacteur

On étudie la réaction d'hydrolyse aqueuse d'un chlorure d'acyle sulfonique C menée dans un RCPA de volume  $V = 50 \text{ L}$ . On précise que :

- l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse vaut  $\Delta_r H^\circ = -251 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- C 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) vaut  $D_V = 0,1 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ;
- le liquide entre dans le réacteur à  $T_e = 20^\circ\text{C}$ ;
- la paroi externe du réacteur a une surface de  $S = 0,5 \text{ m}^2$  et est maintenue à  $20^\circ\text{C}$ . 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  $P_{\text{th}}$  échangée entre le réacteur et le milieu extérieur?

2. Montrer que:

$$P_{\text{th}} = D_V \cdot c_0 \cdot \Delta_r H^\circ x + D_V \rho_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} (T_s - T_e)$$

où  $x$  est le taux de conversion de C et  $T_s$  la température en sortie de réacteur.

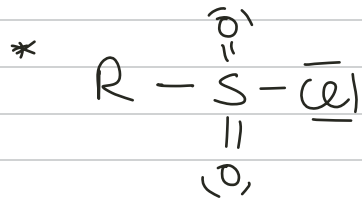
3. En déduire la valeur de  $T_s$  pour avoir un taux de conversion de 80 %.

Données :

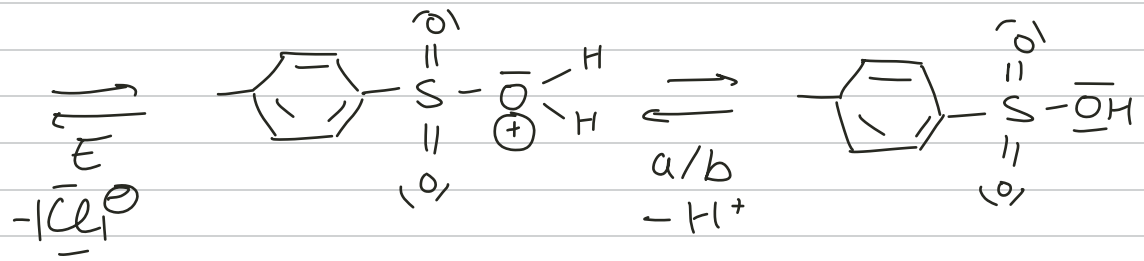
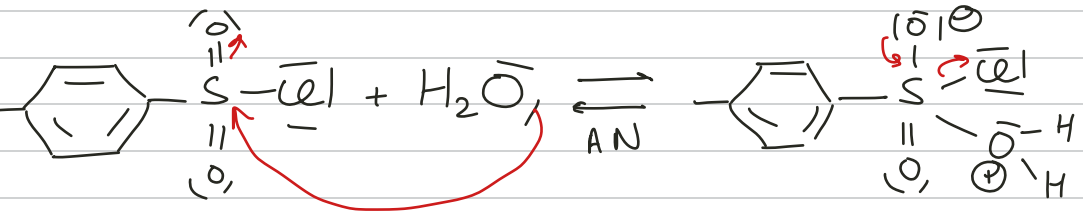
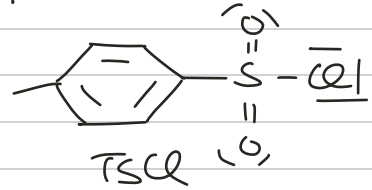
— capacité thermique massique de l'eau  $c_{p,\text{eau}} = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

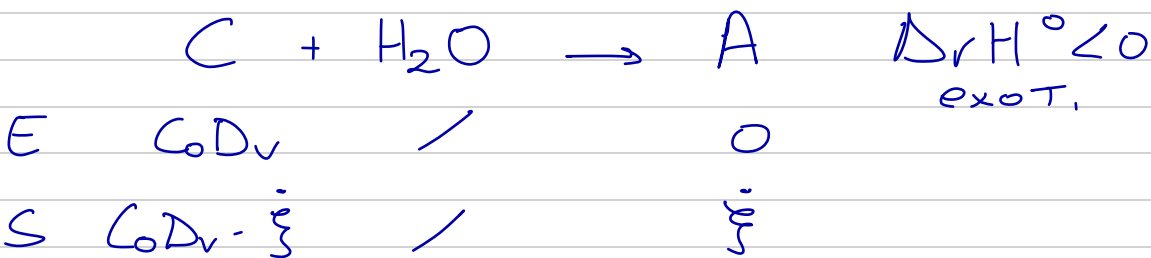
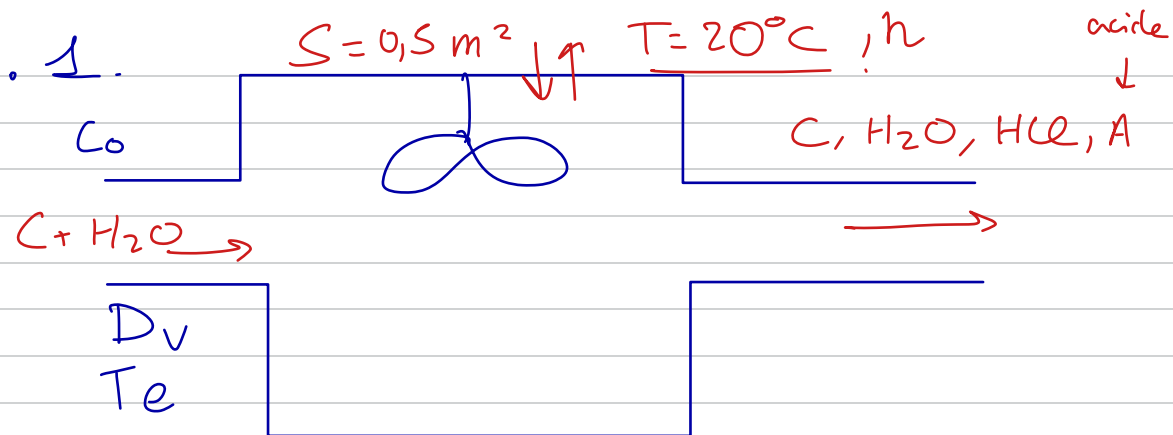
— masse volumique de l'eau  $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Rem : Hydrolyse de chlorure d'acide sulfonique\*



Ici on prend chlorure de tosylé :





$$C_0 D_v (1 - X_{As})$$

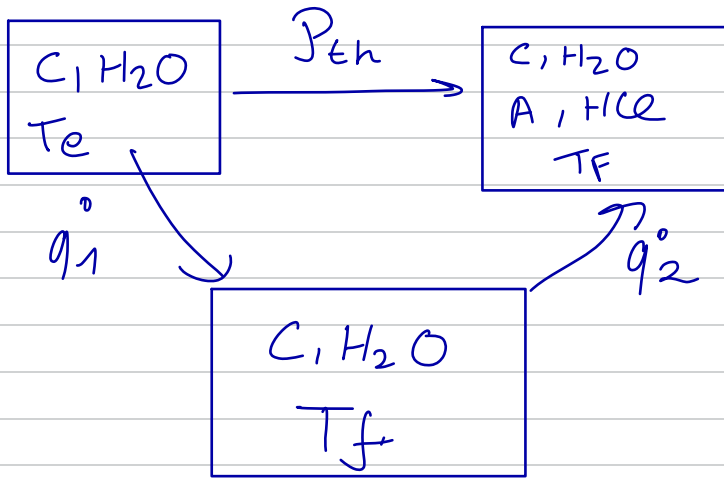
$$\text{ie } \dot{\xi} = C_0 D_v X_{As}$$

on refroidit vers l'extérieur

$$P_{th} = hS (T_{ext} - T_s) < 0$$

réaction exothermique

## 2. 1<sup>er</sup> principe industriel au RCPA



$$P_{th} = \dot{q}_1 + \dot{q}_2$$

$$\text{et } \dot{q}_1 = \rho_{eau} D_v c_{p,eau} (T_s - T_e)$$

*massique* →

on assimile les réactifs au liquide qui entre (c'est l'eau)

$$\dot{q}_2 = \Delta_r H^\circ \dot{\xi}$$

$$\rho S (T_e - T_s) = \rho_{eau} D_v c_{p,eau} (T_s - T_e) + \Delta_r H^\circ C_0 D_v X_s$$


---

3). On cherche  $T_s$  pour avoir  $X_s = 0,80$   
ie  $(T_s - T_e) (-hS - \rho_{\text{eau}} D_v C_{p,\text{eau}}) = \Delta_r H^\circ C_0 D_v X_s$

$$\text{ie } T_s = T_e + \frac{\Delta_r H^\circ C_0 D_v X_s}{(-hS - \rho_{\text{eau}} D_v C_{p,\text{eau}})}$$

A.N :  $T_s = 308 \text{ K}$

## Exo 3

3. On étudie une réaction d'isomérisation modélisée par la réaction :



en phase liquide d'ordre 1 par rapport à  $I_1$ .

La transformation est menée dans un RCPA dont le débit volumique  $Q_e$  est réglée à  $145 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Le liquide a une masse volumique constante  $\rho = 0,9 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$  et une température d'entrée de  $T_e = 20^\circ\text{C}$ .

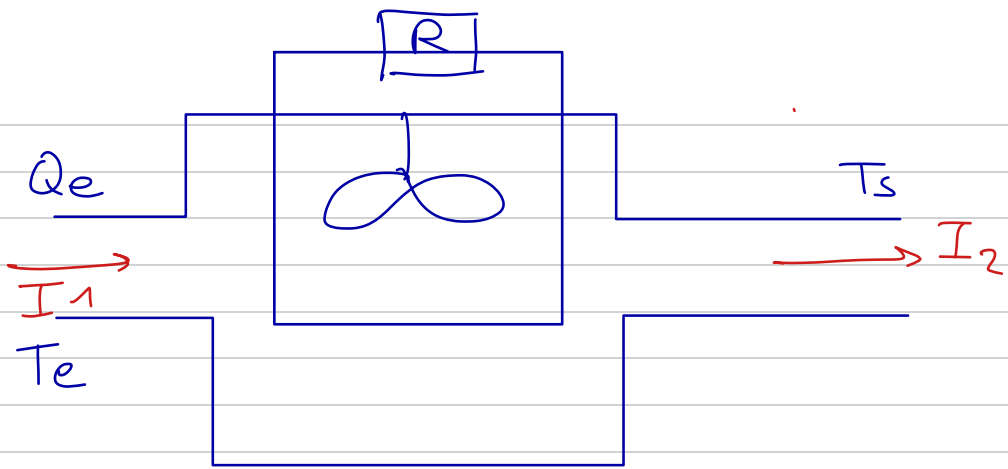
1. Déterminer le volume que doit présenter le réacteur pour que le taux de conversion  $X$  soit de 90% avec une température de sortie  $T_s = 160^\circ\text{C}$ .

Pour obtenir de telles conditions, le réacteur est chauffé par une résistance  $R$  dans lequel circule un courant  $I = 1 \text{ A}$ .

2. Déterminer la valeur de  $R$ .

Données :

- constante de vitesse :  $k = 2,61 \cdot 10^{14} \exp(-14570/T)$  en  $\text{h}^{-1}$  avec  $T$  en kelvins ;
- enthalpie standard de réaction :  $\Delta_r H^\circ = 86,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- capacité thermique molaire de  $I_1$  :  $C_{pm} = 520 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;
- masse molaire de  $I_1$  :  $= 250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



$$I_1 = I_2$$

$$E \quad F_{i,e} \quad 0$$

$$S \quad F_{i,e} - \dot{\xi} \quad \dot{\xi}$$

$$F_{i,e} (1 - X_s)$$

$$\text{ie } \underline{\dot{\xi} = \frac{Q_e \rho}{M} X_s}$$

$$v = k [I_1]_s$$

$$\Delta_r H^\circ > 0$$

endo T

$$\text{avec } F_{i,e} = \frac{Q_e \rho}{M}$$

$$M_{I_1} = M_{I_2} = M$$

1. Bilan de masse à  $I_1$ :

$$D_e + D_{\text{prod}} = D_s + D_{\text{acc}}$$

$$\text{ie } F_{i,e} - rV = F_{i,s}$$

$$\text{ie } \frac{Q_e \rho}{M} - rV = \frac{Q_e \rho}{M} (1 - X_s) \Rightarrow v = \underline{\underline{\frac{Q_e \rho X_s}{M r}}}$$

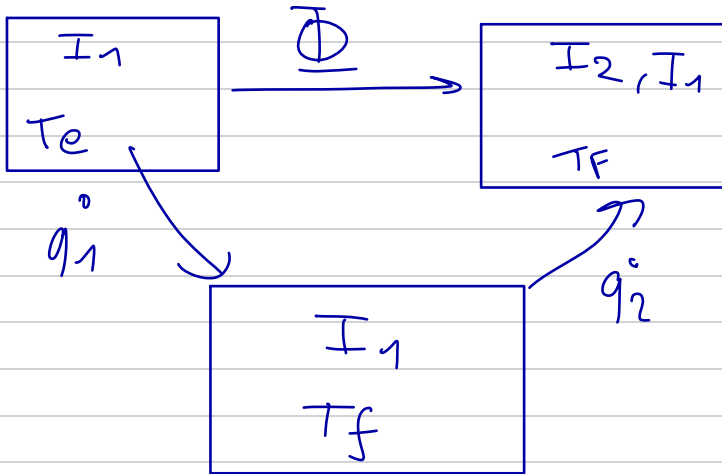
$$\text{ou } r = k \frac{\rho (1 - X_s)}{M}$$

$$\text{ie } \frac{k \cancel{p} (1 - \alpha_s)}{\cancel{M}} V = \frac{Q_e \cancel{p} \alpha_s}{\cancel{M}}$$

$$V = \frac{Q_e \alpha_s}{k (1 - \alpha_s)}$$

A.N:  $k = 0,635 \text{ h}^{-1}$  pour  $T = T_s$   
 $V = 2 \text{ m}^3 = 2000 \text{ L}$   $\alpha_s = 0,9$

$$2.) \underline{\Phi} = R I^2 > 0$$



1<sup>er</sup> pp industriel au RPAC

$$\underline{\Phi} = q_1 + q_2$$

$$RI^2 = F_{ie} C_{p,m} (T_s - T_e) + \Delta_r H^\circ F_{ie} X_s$$

↙ molaire

$$R = \frac{Q_e P}{M} \frac{(C_{p,m} (T_s - T_e) + X_s \Delta_r H^\circ)}{I^2}$$

$$A.N.: R = \frac{145 \times 0,9 \cdot 10^3}{3000 \times 250} (0,9 \times 86,1 \cdot 10^3 + 520 \times 140)$$

$$\underline{R = 22 \text{ k}\Omega}$$

## Exo 4

### 4. Combustion adiabatique du méthane dans l'air

La combustion adiabatique du méthane  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  a pour équation cinétique

$$r = - (1/m) \frac{dn(\text{CH}_4)}{dt} = k \cdot p(\text{CH}_4)$$

( $r$  en  $\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  de catalyseur),  $p(\text{CH}_4)$  en bar,  $k = 10^{6,675} \cdot \exp(-9000/T)$ , et  $m$  (en g) est la masse de catalyseur.

! pas volumique

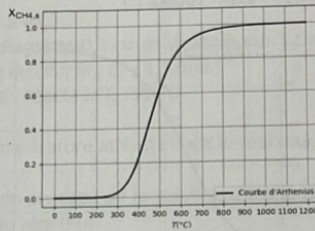
Données : Enthalpie standard de réaction :  $\Delta_r H^\circ = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Capacité thermique molaire moyenne du mélange réactionnel :  $C_{p,m} = 31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Pour un mélange de gaz parfait :  $p_j = y_j P$ , où  $y_j$  est la fraction de débit molaire du constituant  $j$  et  $P$  la

pression totale.

L'air comporte 79 % d'azote et 21% de dioxygène.



→ equation cinétique

Courbe d'Arrhénius

Un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) contenant 1 g de catalyseur est utilisé en condition adiabatique. Ce réacteur est alimenté sous pression de 1 bar et à la température  $T_e = 300$  K par un débit de  $25 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}$  d'un mélange d'air et de méthane contenant 4% de méthane en volume. La réaction sera supposée isobare.

1. Déterminez le(s) point(s) de fonctionnement (température  $T$ , composition  $X_A$ ) du réacteur, ainsi que la condition d'allumage. On déterminera au préalable l'équation de la courbe d'Arrhenius dont le tracé est donné ci-dessus.

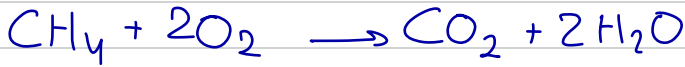
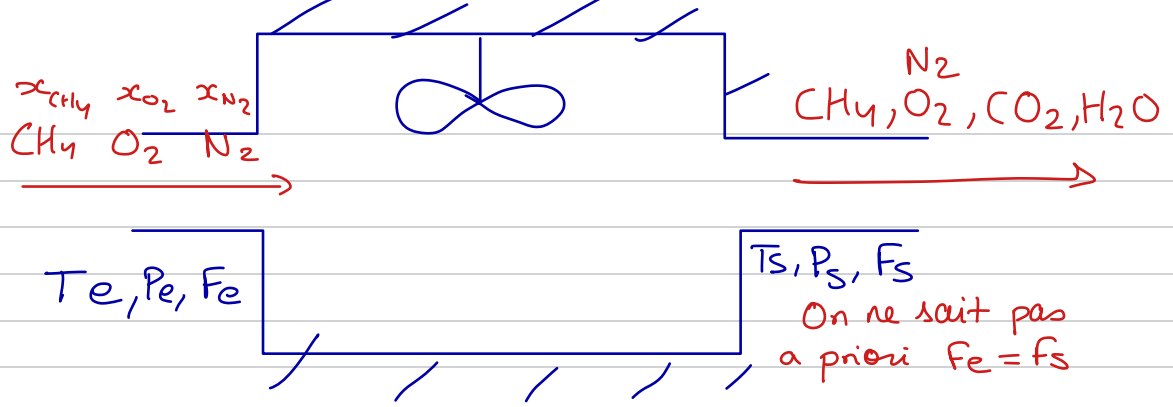
Au lieu d'opérer de manière adiabatique, on décide de refroidir le réacteur dans un bain porté à une température  $T_0$  identique à celle du mélange réactionnel initial introduit.  $T_0$  est choisie de manière à obtenir une température de sortie de 1000 K.

2. Sachant que la surface totale des parois du réacteur vaut  $S = 300 \text{ cm}^2$ , et que le coefficient d'échange thermique vaut  $h = 11,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ , déterminer la température  $T_0$  ainsi que la composition du mélange sortant du réacteur.

3. Y-a-t-il auto-allumage du réacteur ? Justifiez votre réponse.

$$(EC): \quad r = -\frac{1}{m} \frac{dn(\text{CH}_4)}{dt} = k_p(\text{CH}_4)$$

$$k = 10^{6,1675} \exp\left(-\frac{9000}{T}\right)$$



E	$F_{e,CH_4}$	$F_{e,O_2}$	0	0
S	$F_{e,CH_4} - \dot{\xi}$ $= F_{e,CH_4}(1 - X_s)$	$F_{e,O_2} - 2\dot{\xi}$	$\dot{\xi}$	$2\dot{\xi}$

or  $CH_4$  est limitant ( $x_{CH_4} = 0,04$ )

$$\dot{\xi} = F_{e,CH_4} X_s$$

Bilan sur  $CH_4$ :

$\Delta r$  n'est pas une vitesse volumique

$$F_{e,CH_4} - \Omega m = F_{e,CH_4} (1 - X_s)$$

$$\text{ie } \Omega = \frac{F_{e,CH_4} X_s}{m}$$

Or  $r = k p_{\text{CH}_4, s}$  d'après l'énoncé.

Loi des GP:  $PV = nRT$

$$\rightarrow PQ = FRT$$

Pour  $\text{CH}_4$ :  $P_{s, \text{CH}_4} Q_e = F_{s, \text{CH}_4} RT_s$  (1)

et  $P_s Q_s = F_s RT_s$  (2)

$$\begin{aligned} F_s &= \underbrace{F_{s, \text{CH}_4}} + \underbrace{F_{s, \text{O}_2}} + \underbrace{F_{s, \text{N}_2}} + \underbrace{F_{s, \text{H}_2\text{O}}} + \underbrace{F_{s, \text{CO}_2}}_{\text{N}_2 \text{ inerte}} \\ &= F_{e, \text{CH}_4} + F_{e, \text{O}_2} + F_{s, \text{N}_2} \\ &= F_e \end{aligned}$$

\* En effet:  $F_{s, \text{O}_2} = F_{e, \text{O}_2} - 2\dot{F}$  et  $F_{s, \text{H}_2\text{O}} = 2\dot{F}$

$$(1)/(2) : \frac{P_{\text{CH}_4, s} Q_{\text{CH}_4, s}}{P_s Q_s} = \frac{F_{\text{CH}_4, s}}{F_s} = \frac{F_{\text{CH}_4, s}}{F_e}$$

$$\Rightarrow P_{\text{CH}_4, s} = \frac{P_e}{Q_{\text{CH}_4, s}} Q_s \frac{F_{\text{CH}_4, s}}{F_s}$$

$$F_{\text{CH}_4, s} = F_{e, \text{CH}_4} (1 - X_s) = x_{\text{CH}_4, e} F_e (1 - X_s)$$

$$P_{\text{CH}_4, s} = P_e \frac{x_{\text{CH}_4, e} (1 - X_s)}{x_{\text{CH}_4, s}} \frac{Q_{\text{CH}_4, s}}{Q_s} = x_{\text{CH}_4, s}$$

Dalton

Nous avons  $r = k P_{\text{CH}_4, \text{S}} = k \frac{F_{\text{CH}_4, \text{S}} P_e}{F_s}$   
On injecte de ce bilan:

$$\text{ie } F_{e, \text{CH}_4} - k \frac{F_{\text{CH}_4, \text{S}} P_e m}{F_s} = F_{e, \text{CH}_4} (1 - X_s)$$

$$\cdot \frac{k m P_e}{F_s} = \frac{F_{e, \text{CH}_4}}{F_{s, \text{CH}_4}} X_s = \frac{\cancel{F_{e, \text{CH}_4}} X_s}{\cancel{F_{e, \text{CH}_4}} (1 - X_s)}$$

$$\text{ie } \frac{k m P_e}{F_s} = \frac{X_s}{1 - X_s}$$

$$\text{ie } X_s \left( 1 + \frac{k m P_e}{F_s} \right) = \frac{k m P_e}{F_s}$$

$$X_{\text{air}} = \frac{k m P_e / F_s}{1 + \frac{k m P_e}{F_s}} = \frac{1}{1 + \frac{F_s}{k m P_e}}$$

---

• Bilan thermique

mlaire

$$0 = F_e \overset{\text{mlaire}}{C_{p, m}} (T_s - T_e) + \Delta_r H^\circ F_{e, \text{CH}_4} X_s$$

$$\Rightarrow X_{\text{th}} = \frac{F_e C_{p, m} (T_e - T_s)}{\Delta_r H^\circ F_{e, \text{CH}_4}} = \frac{(T_e - T_s) C_{p, m}}{\Delta_r H^\circ \times 0,04}$$

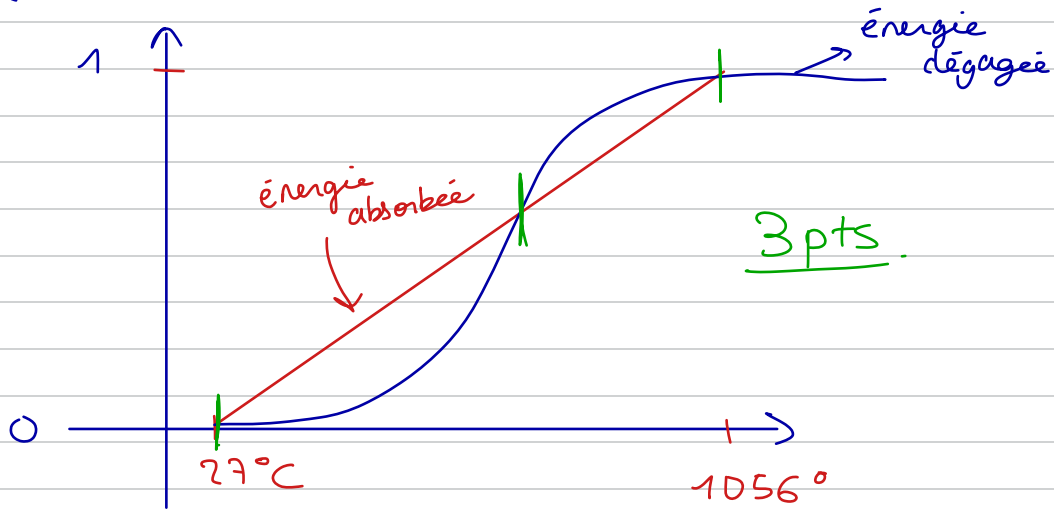
On cherche le pt de fonction<sup>t</sup> :

$$X_{th} = X_{cin}$$

$$X_{th} = 9,68 \cdot 10^{-4} T_s - 0,26$$

$$X_{th} = 0 \Rightarrow T_s = T_e = 27^\circ C$$

$$X_{th} = 1 \rightarrow T_s = 1056^\circ C$$



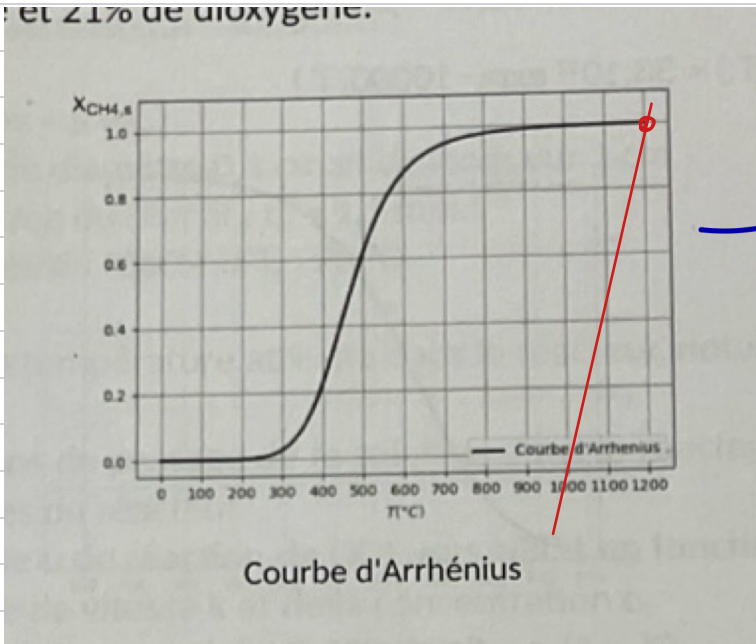
2. On va décaler  $X_{th}$

autoallumage : 1<sup>er</sup> pt de fonctionnement instable.

$$X_{CH_4,s} = 2,535 \cdot 10^3 (T_s - T_e)$$

$$\Phi = hS (T_o - T_s) \quad \rightarrow \text{trouvée en ajoutant } \Phi$$

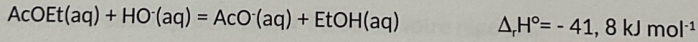
$T_s = 1000 \text{ K} \Rightarrow T_s = 727^\circ \text{C}$   
 $\Rightarrow x = 0,96$   
 $T_e = 344^\circ \text{C}.$



On refroidit  
1 seul  
pt de  $f^{\circ}$   
(ok).

# Exo 2

2. La saponification de l'acétate d'éthyle est menée dans un RCPA de volume  $V = 6 \text{ L}$  dont les parois sont calorifugées.



Pour cela, le réacteur est alimenté par deux voies, la première amenant une solution aqueuse d'acétate d'éthyle à  $T_e = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $c_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) avec un débit de  $D_v = 25 \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$  et la seconde amenant de la soude à  $T_e' = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  avec le même débit et une concentration deux fois plus grande.

1. La réaction étant d'ordre 1 par rapport à chaque réactif et ayant une constante de vitesse  $k = 0,11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , déterminer le taux de conversion en sortie de réacteur.

Dans le réacteur, un serpentín immergé maintient la température interne à  $T_s = 25^\circ\text{C}$ ; pour cela, de l'eau entre dans le serpentín à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  et en sort à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . La puissance échangée par le serpentín vaut alors  $hS\Delta T_{\text{serp}}$  où  $h$  est le coefficient d'échange thermique  $594 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $S$  la surface immergée et  $\Delta T_{\text{serp}}$  un facteur effectif de refroidissement qui vaut  $7,21 \text{ K}$ .

2. Estimer la valeur de  $S$  dans le cadre du fonctionnement de ce réacteur.

Données :

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

3. On étudie une réaction d'isomérisation modélisée par la réaction :



en phase liquide d'ordre 1 par rapport à  $I_1$ .

La transformation est menée dans un RCPA dont le débit volumique  $Q_v$  est réglée à  $145 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . Le liquide a une masse volumique constante  $\rho = 0,9 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$  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  $X$  soit de 90% avec une température de sortie  $T_s = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Pour obtenir de telles conditions, le réacteur est chauffé par une résistance  $R$  dans lequel circule un courant  $I = 1 \text{ A}$ .

2. Déterminer la valeur de  $R$ .

Données :

- constante de vitesse :  $k = 2,61 \cdot 10^{14} \exp(-14570/T)$  en  $\text{h}^{-1}$  avec  $T$  en kelvins ;
- enthalpie standard de réaction :  $\Delta_r H^\circ = 86,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;
- capacité thermique molaire de  $I_1$  :  $C_{p,m} = 520 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;
- masse molaire de  $I_1$  :  $= 250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



$$C_0 D_V = C_{Ae} 2 D_V \quad (\Rightarrow) \quad C_{Ae} = \frac{C_0}{2}$$

1. Bilan en A) :

$$F_{Ae} - rV = F_{Ae}(1 - X_S)$$

$$rV = F_{Ae} X_S = C_0 D_V X_S$$

$$\text{ie } \underline{r = \frac{C_0 D_V X_S}{V}}$$

or  $n$  d'ordre 1, ie  $r = k C_{A,S} C_{B,S}$

$$\text{or } C_{A,S} = (1 - X_S) C_{Ae} = \frac{C_0}{2} (1 - X_S)$$

$$\text{et } 2 C_{B,S} D_V = 2 C_0 D_V - \frac{C_0}{2} \times 2 D_V X_S$$

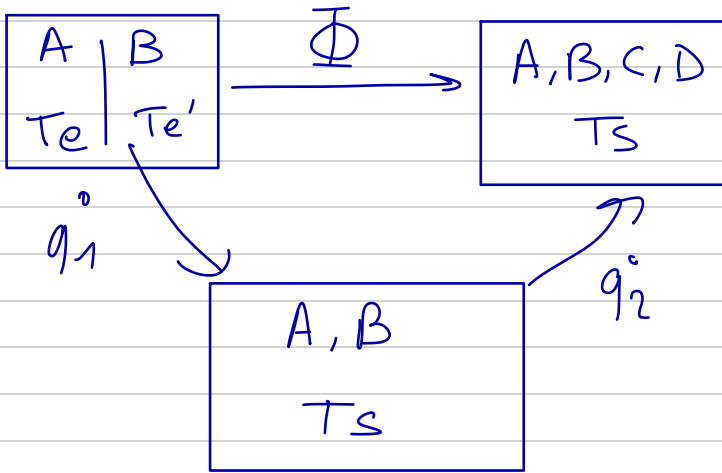
$$\text{ie } C_{B,S} = C_0 - \frac{C_0}{2} X_S = C_0 \left(1 - \frac{X_S}{2}\right)$$

$$\text{d'où } k \frac{C_0^2}{2} (1 - X_S) \left(1 - \frac{X_S}{2}\right) = \frac{C_0 D_V X_S}{V}$$

$$\underline{(\Rightarrow) \frac{k C_0 V}{2 D_V} (1 - X_S) \left(1 - \frac{X_S}{2}\right) - X_S = 0}$$

$$\text{A.N. } X_S = 0,88.$$

2)



$P_{th} = hS \Delta T$ .  
réactif → serpentin

$$\Phi = -P_{th} \quad \text{et} \quad \Phi = \dot{q}_1 + \dot{q}_2$$

$$\text{or} \quad \dot{q}_1 = D_V \rho_{eau} C_{p,eau} (T_s - T_e) + D_V \rho_{eau} C_{p,eau} (T_s - T_e')$$

$$\dot{q}_2 = \dot{\gamma} \Delta_r H^\circ = F_{A,e} X \Delta_r H^\circ = D_V C_o X \Delta_r H^\circ$$

$$\Leftrightarrow -hS \Delta T = D_V \rho_{eau} C_{p,eau} (2T_s - T_e - T_e') + D_V C_o X \Delta_r H^\circ$$

$$\Leftrightarrow S = \frac{D_V \rho_{eau} C_{p,eau} (2T_s - T_e - T_e') + D_V C_o X \Delta_r H^\circ}{-h \Delta T}$$

$$\approx \underline{\underline{9,3 \cdot 10^2 \text{ m}^2}}$$