

## I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours ( corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

**Remarque préliminaire :** reprendre les exercices résolus en cours relatifs aux bilans de matière

### Exercice 1 :

On se propose d'étudier une filière possible pour la récupération du mélange d'acétone, de butanol et d'éthanol (mélange ABE) issu d'une fermentation. Le bouillon de culture sortant du fermenteur en continu subit une ultrafiltration : on obtient ainsi un « jus » qui contient de l'eau, de l'acétone, du butanol, de l'éthanol et d'autres constituants qui peuvent être négligés.

La filière de récupération comporte une première étape d'extraction liquide-liquide à contre courant dans une colonne D1 qui fonctionne à 80°C. Le butanol contenu dans la phase aqueuse d'alimentation est extrait par un solvant : le mésitylène (1-3-5 triméthylbenzène). L'acétone et l'éthanol sont également extraits en partie, contrairement à l'eau, qui n'est pas du tout miscible avec le mésitylène. On récupère en sortie de la colonne d'extraction un extrait (phase organique) et un raffinat (phase aqueuse appauvrie) qui est recyclé après divers traitements dans le fermenteur. L'extrait est dirigé ensuite vers une première colonne de rectification en continu D2 afin de récupérer complètement le solvant qui est recyclé dans la colonne d'extraction.

Le distillat constitué du mélange ABE alimente, en partie, une deuxième colonne de rectification en continu D3 : on obtient en pied de colonne du butanol quasiment pur et en tête de colonne un distillat constitué d'un mélange d'acétone et d'éthanol. Ce distillat alimente la colonne D4 qui permet ainsi de séparer l'acétone et l'éthanol.

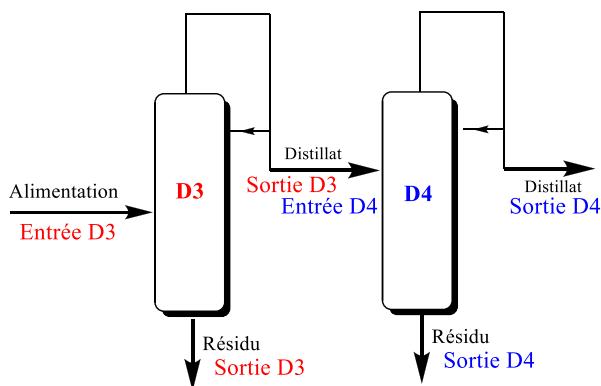
L'ensemble de l'installation correspond au schéma de l'annexe 1. ( voir en fin d'annonce de la partie I)

**La colonne D3 est alimentée avec une partie du débit de distillat de la colonne D2 : le débit d'alimentation en mélange ABE est égal à 150 kg.h<sup>-1</sup> et la composition de ce mélange est de 22 % d'acétone, 61 % de butanol, 17 % d'éthanol (% en masse).**

En utilisant les bilans de matières , calculer les débits de distillat et de résidu de la colonne D3.

Même question pour les débits de distillat et de résidu de la colonne D4.

Un bilan de matière concerne une espèce et traduit simplement la **conservation** de la masse de cette espèce entre l'entrée et la sortie d'une colonne .



On note  $Q_{m,i}$  le débit massique de l'espèce i ,  $Q_m^D$  le débit massique du distillat et  $Q_m^R$  le débit massique du résidu .

### Colonne D3

La totalité d'acétone (A) se trouve dans le distillat et la totalité du butanol (B) se trouve dans le résidu :

$$\begin{aligned} \text{Bilan de matière pour l'acétone } Q_{mA,e} &= Q_{mA,s} = Q_{mA}^D + Q_{mA}^R & \text{soit } w_A Q_m^e = w_A^D Q_m^D \\ \text{Bilan de matière pour le butanol : } Q_{mB,e} &= Q_{mB,s} = Q_{mB}^D + Q_{mB}^R & \text{soit } w_B Q_m^e = w_B^R Q_m^R \end{aligned}$$

Bilan de matière pour l'éthanol :  $Q_{mE\ e} = Q_{mEs} = Q_m^D + Q_m^R$  soit  $w_E Q_m^e = w_E^D Q_m^D + w_E^R Q_m^R$

A partir des valeurs fournies pour les fractions massiques et la valeur du débit massique d'alimentation  $Q_m^e = 150 \text{ kg h}^{-1}$ , on obtient le système d'équations :

$$\begin{cases} 0,22Q_m^e = w_A^D Q_m^D \\ 0,61Q_m^e = 0,999Q_m^R \\ 0,17Q_m^e = (1 - w_A^D)Q_m^D + 0,001Q_m^R \end{cases}$$

On en déduit  $Q_m^R = \frac{0,61}{0,999}Q_m^e = 91,6 \text{ kgh}^{-1}$  puis  
 $0,17Q_m^e = Q_m^D - 0,22Q_m^e + 0,001Q_m^R \Rightarrow Q_m^D = 58,4 \text{ kgh}^{-1}$

$$\boxed{\begin{aligned} Q_m^R &= 91,6 \text{ kgh}^{-1} \\ Q_m^D &= 58,4 \text{ kgh}^{-1} \end{aligned}}$$

Et on peut déterminer aussi  $w_A^D = 0,22 \frac{Q_m^e}{Q_m^D} = 0,565$

#### **Colonne D4**

En adoptant la même démarche :

Bilan de matière pour l'acétone :  $w_A Q_m^e = w_A^D Q_m^D + w_A^R Q_m^R$

Bilan de matière pour l'éthanol :  $w_E Q_m^e = w_E^D Q_m^D + w_E^R Q_m^R$

Ce qui conduit au système :

$$\begin{cases} 0,65Q_m^{D3} = 0,984Q_m^D + 0,037Q_m^R \\ (1 - 0,565)Q_m^{D3} = 0,016Q_m^D + 0,963Q_m^R \end{cases}$$

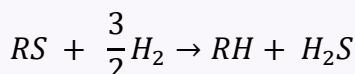
On obtient

$$\boxed{\begin{aligned} Q_m^R &= 25,8 \text{ kgh}^{-1} \\ Q_m^D &= 32,6 \text{ kgh}^{-1} \end{aligned}}$$

#### **Exercice 2 .**

Les normes antipollution demandent un taux de soufre de plus en plus faible dans les carburants , aussi les carburants sont soumis à des réactions d' hydrodésulfuration, c'est-à-dire l'obtention d'hydrocarbures et de sulfure d'hydrogène par réaction entre des composés soufrés et du dihydrogène.

L'hydrodésulfuration pour un composé organique sulfuré de formule générale **RS** est modélisée par l'équation bilan :



1. L'hydrodésulfuration est d'abord réalisée dans un réacteur parfaitement agité fermé de volume V constant. Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau I). La concentration en dihydrogène est considérée comme constante au cours de la transformation.

$t / \text{h}$	0	0,5	0,9	1,5	2,2	3,0
$[RS] / \text{mol.m}^{-3}$	30,0	22,3	17,4	12,1	8,0	5,1

Tableau I : Évolution des concentrations de RS au cours du temps dans un RPAF.

Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

Pour un RPAF , on est ramené à la situation classique d'une étude cinétique :

le bilan de matière pour RS s'écrit  $-rV = \frac{dn}{dt}$  ou  $-r = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{d[RS]}{dt}$

L'hypothèse d'un ordre n se traduit par l'expression de la loi de vitesse sous la forme :

$$r = k [RS]^n$$

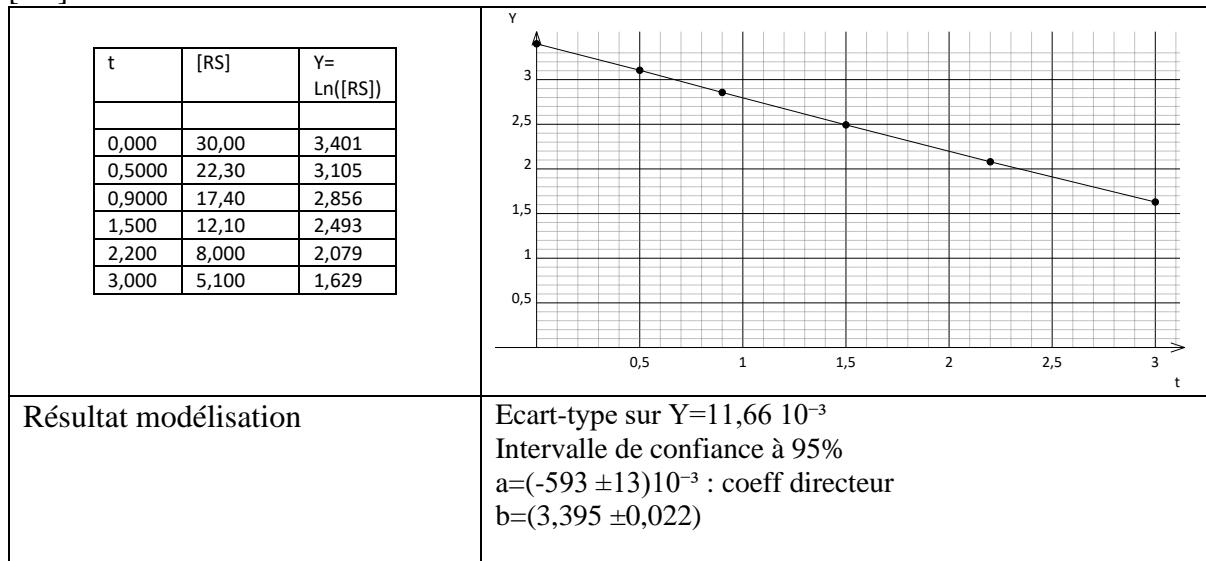
Ainsi , on obtient l'équation différentielle :  $k [RS]^n = - \frac{d[RS]}{dt}$

On utilise ici la **méthode intégrale** .

Hypothèse supplémentaire :  $n = 1$

La résolution de l'équation différentielle donne  $\ln [RS] = \ln [RS]_e - kt$

Validation de ces hypothèses : à partir des valeurs expérimentales fournies , on trace les variations de  $\ln [RS]$  en fonction de t :



#### Résultat modélisation

Ecart-type sur Y=11,66  $10^{-3}$   
 Intervalle de confiance à 95%  
 $a=(-593 \pm 13)10^{-3}$  : coeff directeur  
 $b=(3,395 \pm 0,022)$

On obtient bien une droite : les hypothèses sont validées et k s'identifie à l'opposé du coefficient directeur de la droite .

**Ordre 1 et  $k = 0,59 \text{ h}^{-1}$**

**2.** L 'hydrodésulfuration est réalisée ensuite dans un réacteur parfaitement agité continu fonctionnant en régime permanent et dont les débits volumiques totaux d'entrée et de sortie sont égaux.

**2a.** Rappeler l'expression du temps de passage  $\tau$  et indiquer ce qu'il représente .

**2b.** Exprimer la vitesse de disparition du composé sulfuré r en fonction de ses concentrations en entrée et en sortie  $[RS]_e$  et  $[RS]_s$  .

Indiquer l'intérêt d'un RPAC d'un point de vue cinétique

**2c.** On note n l'ordre de la réaction , les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant  $[RS]_s$ ,  $[RS]_e$ ,  $n$ ,  $\tau$  et  $k$  la constante de vitesse.

**2d.** Des mesures effectuées à 360 °C ont conduit aux résultats suivants (Tableau II). Le dihydrogène est en excès, sa consommation est considérée comme négligeable au cours de la transformation. On opère avec le même composé que dans la question A.II.3.

La concentration d'entrée du composé sulfuré est  $[RS]_e = 30,0 \text{ mol.m}^{-3}$ .

$\tau / \text{h}$	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[RS]_s / \text{mol.m}^{-3}$	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

**Tableau II : Évolution des concentrations de RS en fonction du temps de passage dans un RPAC.**

Déterminer l'ordre partiel par rapport à RS ainsi que la valeur de la constante apparente de vitesse.

**3.** Comparer les lois de vitesse obtenues dans les deux réacteurs. Conclusion.

**Q2a** . Le temps de passage est défini par  $\tau = \frac{V}{Q_e} = \frac{V}{Q}$

C'est la durée nécessaire pour remplir le réacteur avec un fluide introduit avec le débit volumique  $Q_e$  .

**Q2b.** En régime permanent , le bilan de matière pour RS s'écrit  $F_{RS\ e} - rV = F_{RS\ s}$

Où  $F_{RS}$  désigne le flux molaire en RS

On a  $F_{RS\ e} = [RS]_e Q_e$  et  $F_{RS\ s} = [RS]_s Q_s$

D'où , en introduisant la condition  $Q_e = Q_s$   $[RS]_e Q - rV = [RS]_s Q$

Soit  $rV = ([RS]_e - [RS]_s)Q$

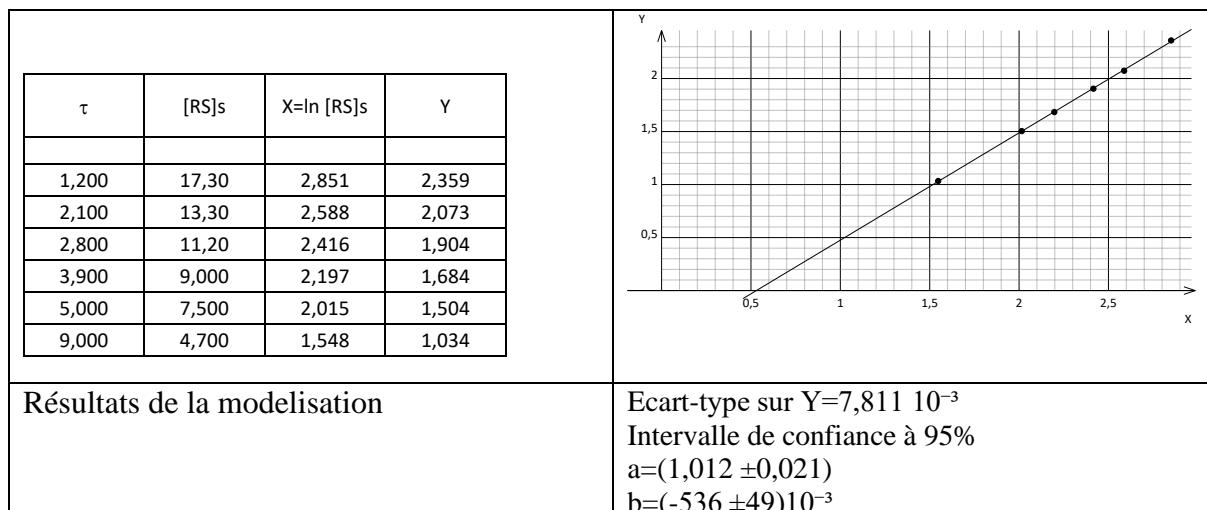
Et finalement : 
$$r = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}$$

L'expression précédente montre que la vitesse ne s'exprime pas en fonction d'une dérivée : les valeurs de  $r$  se déduisent simplement des valeurs de  $[RS]_e$  et de  $[RS]_s$  accessibles expérimentalement.

**Q2c.** L'hypothèse d'un ordre n par rapport à RS s'écrit  $r = k[RS]_s$  .

On obtient alors  $k [RS]_s^n = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}$  ou 
$$\ln k + n \ln([RS]_s) = \ln \left( \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} \right)$$

**Q2d.** A partir des valeurs expérimentales , on trace les variations de  $Y = \ln \left( \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau} \right)$  en fonction de  $X = \ln([RS]_s)$ .



Résultats de la modélisation

Ecart-type sur  $Y=7,811 \cdot 10^{-3}$

Intervalle de confiance à 95%

$a=(1,012 \pm 0,021)$

$b=(-536 \pm 49)10^{-3}$

$n$  s'identifie au coefficient directeur de la droite : 
$$n = 1$$

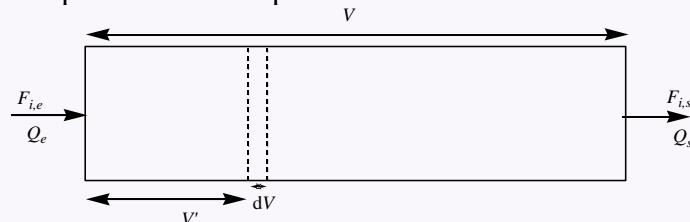
$\ln k$  s'identifie à l'ordonnée à l'origine :  $\ln k = -0,536$

$$k = 0,58 \text{ h}^{-1}$$

**Q3 .** En conclusion l'étude cinétique en RPAC et en RPAF conduisent à la même loi de vitesse.

#### 4. Réacteur piston RP.

La figure I ci-dessous est une représentation simplifiée d'un réacteur en écoulement piston.



**Figure I : Représentation schématique d'un réacteur piston.**

On considère une tranche fixe de réacteur, infiniment mince, supposée parfaitement agitée et dont de volume  $dV$ . Cette tranche est repérée par son abscisse  $V'$ , comptée en volume depuis l'entrée du réacteur.

**4a.** Écrire le bilan de matière sur le réactif  $A_i$  dans un mini-réacteur parfaitement agité de volume  $dV$ . En déduire une première expression de la vitesse  $r$ .

**4b.** En utilisant la relation précédente et la relation existante à l'abscisse  $V'$  qui relie le flux molaire du composé sulfuré RS et le débit volumique total, établir une deuxième expression de la vitesse  $r$ . Cette expression se met sous la forme d'une somme de deux termes. Donner une signification chimique à chacun de ces termes.

**4c.** Quelle est l'expression du temps de séjour vrai  $t_s$  d'un constituant  $A_i$  impliqué dans la réaction étudiée ? Ce temps de séjour varie-t-il avec la nature du constituant ?

**4d..** Peut-on établir une relation entre le temps de séjour vrai  $t_s$  et le temps de passage  $\tau$  ?

**4e.** On se place dans le cas particulier où le débit volumique total reste égal au débit d'entrée  $Q_e$ . On note  $r_{V'}$  la vitesse de la réaction à l'abscisse  $V'$  ; établir dans ces conditions l'expression de la vitesse  $r_{V'}$ . Peut-on établir une analogie entre un RPAF et un RP ? Justifier brièvement.

**4f.** on note  $n$  l'ordre de la réaction, les ordres partiels par rapport aux produits étant nuls. Etablir une relation liant  $[R]_s$ ,  $[R]_e$ ,  $n$ ,  $\tau$  et  $k$  la constante de vitesse.

#### **Q4 Réacteur Piston**

**Q4a.** Le bilan de matière dans le mini reacteur à l'abscisse  $V'$  s'écrit

$$F_{RS}(V') - r_{V'} dV = F_{RS}(V'+dV) = F_{RS}(V') + \left(\frac{dF_{RS}}{dV}\right)_{V'} dV \quad \text{soit} \quad -r_{V'} = \left(\frac{dF_{RS}}{dV}\right)_{V'}$$

**Q4b.** On a  $F_{RS} = [RS] Q$ , on note  $[RS] = C$

$$\text{On en déduit : } \frac{dF_{RS}}{dV} = Q \frac{dC}{dV} + C \frac{dQ}{dV}$$

Terme lié à la réaction chimique    terme lié à l'écoulement du fluide réactionnel

**Q4c.** Le temps de séjour représente le temps (durée) que le réactif « séjourne », c'est-à-dire la urée pendant laquelle il reste dans le réacteur .

En revenant la définition du débit volumique la durée pour laquelle le réactif reste dans le miniréacteur de volume  $dV$  s'exprime selon  $dt = \frac{dV}{Q}$ .

Le temps de séjour total dans le réacteur est obtenu selon  $t_s = \int \frac{dV}{Q}$

Les expressions précédentes sont indépendantes des constituants présents dans le milieu réactionnel .

**Q4d.** On n'a pas de relation immédiate entre temps de séjour et temps de passage .

Cas particulier : si le débit volumique reste constant :  $t_s = \frac{1}{Q} \int dV = \frac{1}{Q} V = \tau$

**Q4e .**Pour les conditions décrites , le terme  $dQ/dV = 0$  , d'où  $-r_{V'} = \left(\frac{dF_{RS}}{dV}\right)_{V'} = Q \left(\frac{dC}{dV}\right)_{V'}$

Or  $dt = \frac{dV}{Q}$  :  $-r_{V'} = \left(\frac{dC}{dt}\right)_{V'}$  , t désigne le temps de séjour à une abscisse  $V'$

Pour le RPAF , on a  $-r = \frac{d[RS]}{dt}$  : on retrouve une expression analogue , à condition de remplacer le temps t par le temps de séjour pour le RP

**Q4f.** A partir de l'équation caractéristique du RP  $-r_V = \left(\frac{dC}{dt}\right)_V$ , et de la loi de vitesse  $r_V = k C_V^n$

On obtient  $-kC_V^n = \left(\frac{dC}{dt}\right)_V$ , ce que l'on écrit plus simplement

$$-kC^n = \frac{dC}{dt} \quad \text{ou} \quad -kdt = \frac{dC}{C^n}$$

Le temps de passage s'obtient en intégrant dt entre l'entrée et la sortie  $\tau = \int dt$

Il faut alors calculer  $\int \frac{dC}{C^n}$ ; le résultat dépend de la valeur de n

$$n = 1 : \tau = -\frac{1}{k} \int \frac{dC}{C} \quad \tau = -\frac{1}{k} \ln \left( \frac{[RS]_s}{[RS]_e} \right)$$

$$n \neq 1 : \tau = -\frac{1}{k} \int \frac{dC}{C^n} \quad \tau = -\frac{1}{k(1-n)} ([RS]_s^{1-n} - [RS]_e^{1-n})$$

**Exercice 3 :** Une réaction d'ordre 1 en phase liquide de la forme  $A \rightarrow B$  est mise en œuvre en réacteur parfaitement agité continu. Le facteur de fréquence A de la cinétique de réaction est de  $1.10^{14} \text{ s}^{-1}$ , son énergie d'activation E de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et le temps de passage  $\tau$  du RPAC est de 50 s.

**Q1.** Effectuer un bilan de matière sur le RPAC et en déduire une expression du taux de conversion  $X_A$  en fonction de la température et du temps de passage.

**Q2.** La réaction est caractérisée par une enthalpie standard de réaction :  $\Delta_f H^\circ = 167 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , supposée indépendante de T.

On considère que les propriétés physico-chimiques du milieu sont celles de l'eau.

Le RPAC est alimenté à une température de  $80^\circ\text{C}$  avec une solution de concentration  $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On souhaite déterminer le point de fonctionnement adiabatique dans ces conditions.

Compléter le script Python permettant de déterminer la température de fonctionnement adiabatique en utilisant la méthode de dichotomie sur l'intervalle ( $293\text{K}, 373\text{K}$ ) puis de déterminer le taux de fonctionnement en mode adiabatique .

**Q3.** On considère maintenant un fonctionnement non adiabatique , les autres conditions n'étant modifiées : alimentation à une température de  $80^\circ\text{C}$  avec une solution de concentration  $C_{A0} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  à un débit de  $1 \text{ litre.min}^{-1}$

Exprimer puis évaluer la quantité de chaleur à retirer du RPAC non adiabatique pour maintenir un fonctionnement du RPAC à une température de  $80^\circ\text{C}$ .

**Q4.** Lors de la conception du réacteur pour cette réaction , un réacteur parfaitement agité fermé a été envisagé . Etablir le bilan thermique pour ce RPAF , moyennant des hypothèses que l'on précisera .

Q1. En régime permanent , le bilan de matière sur A s'écrit

$$F_{Ae} - rV = F_{As}$$

Par ailleurs le taux de conversion de A est défini par la relation :  $F_{As} = F_{Ae}(1 - X_A)$

Et ordre 1 se traduit par  $r = k[A]_s$

D'où

$$F_{Ae} - rV = F_{As} = F_{Ae}(1 - X_A) \text{ soit } rV = F_{Ae}X_A \text{ ou } k[A]_s V = F_{Ae}X_A$$

Enfin en supposant le débit volumique constant :  $k \frac{F_{As}}{Q} V = F_{Ae}X_A$

$$\text{En conclusion } k\tau(1 - X_A) = X_A : \quad X_A = \frac{k\tau}{1+k\tau} = \frac{1}{1+\frac{1}{k\tau}}$$

On introduit l'expression de k en fonction de T (loi d'Arrhénius) :  $X_A = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_0 \tau \exp(-\frac{Ea}{RT})}}$

Q2. Le bilan thermique s'exprime selon :

$$\begin{aligned} q &= C_m \mu Q_e (T - T_e) + rV \Delta_r H^\circ \\ q &= C_m \mu Q_e (T - T_e) + F_{Ae} X_A \Delta_r H^\circ \\ q &= C_m \mu Q_e (T - T_e) + C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ \end{aligned}$$

En mode adiabatique,  $q = 0$  :

$$\begin{aligned} C_m \mu Q_e (T - T_e) + C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ &= 0 \\ X_A &= -\frac{C_m \mu (T - T_e)}{C_{Ae} \Delta_r H^\circ} \end{aligned}$$

Le point de fonctionnement adiabatique est caractérisé par un taux de conversion et une température qui vérifient simultanément les deux relations précédentes.

Ainsi la température de fonctionnement vérifie :

$$\frac{1}{1 + \frac{1}{k_0 \tau \exp(-\frac{Ea}{RT})}} = -\frac{C_m \mu (T - T_e)}{C_{Ae} \Delta_r H^\circ}$$

Pour utiliser la méthode de la dichotomie, il faut réécrire l'équation sous la forme  $f(T) = 0$

On pose alors :

$$f(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_0 \tau \exp(-\frac{Ea}{RT})}} + \frac{C_m \mu (T - T_e)}{C_{Ae} \Delta_r H^\circ}$$

Soit

$$f(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{K(T)}} - \frac{(T - T_e)}{J}$$

La température de fonctionnement étant connue, il suffit de la reporter dans l'une ou l'autre des relations donnant l'expression de  $X_A$  pour déterminer  $X_{\text{fonct.}}$

```

# DS5-script _correction.py

01| #Point de fonctionnement adabatique d'une réaction endothermique DS5 - 17 fevrier 2023"
02|
03| import numpy as np
04| import matplotlib.pyplot as plt
05|
06|
07| # Données cinétiques : réaction d'ordre 1 #
08| #contante de vitesse : k = k0exp(-Ea/RT)#
09| k0=10**14          #unité : s-1#
10| Ea=100000          #unité : J/mol#
11|
12| #Donnée thermodynamique#
13| DrH0=167000        #unité : J/mol#
14| R = 8.314           #unité : J/K/mol#
15| Cp = 4.18e3         #capacité thermique massique moyenne du système chimique , J/K/L #
16| mu = 1              # masse volumique , kg/L #
17|
18| #Données relatives au réacteur#
19| tau=50              #temps de passage en s #
20| Te= 80+273           #température d'entrée en K #
21| C0= 1                # concentration de A dans l'alimentation mol/L#
22| Qe = 1               # L/min
23|
24| #Intervalle de températures à considérer"
25| Temp= np.linspace (293, 373,500)
26|
27| #résolution de l'équation f(x) =0 par dichotomie ; A COMPLETER
28| def dichotomie (a,b,f,p):
29|     while (b-a)>p:
30|         c= (a+b)/2
31|         if f(a)*f(c) <0:
32|             b=c
33|         else :
34|             a=c
35|     return c
36|
37| #Fonction f permettant de déterminer la température de fonctionnement adiabatique"
38| J = -C0*DrH0/Cp/mu    # coefficient de température adiabatique"
39|
40| def K(T):
41|     return tau*k0*np.exp(-Ea/R/T)
42|
43| def f(T):
44|     return K(T)/(1+K(T)) - (T-Te)/J
45|
46| Tfonct = dichotomie (293,373,f,1)
47| Xfonct= K(Tfonct)/(1+K(Tfonct))
48| print("la température de fonctionnement adiabatique est "+str(Tfonct))
49| print("le taux de fonctionnement adiabatique est "+str(Xfonct))

```

Résultat : la température de fonctionnement adiabatique est 332.375 K  
le taux de fonctionnement adiabatique est 0.490

**Q3. Dans le bilan thermique précédent , on impose la température à 80°C soit  $T = T_e$  et la quantité de chaleur à retirer s'exprime selon q :**

$$q = C_m \mu Q_e (T_e - T_e) + C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ$$

$$\boxed{q = C_{Ae} Q_e X_A \Delta_r H^\circ}$$

A.N. pour  $X = 0,49$        $q = 1,4 \text{ kJ s}^{-1}$  ou  $81,8 \text{ kJ min}^{-1}$  ou  $1,4 \text{ kW}$

**Q4.Bilan thermique pour un RPAF :**

**Rappel : établir le bilan thermique consiste à établir l'expression du flux thermique ou puissance thermique**

① Hypothèses : on conserve les hypothèses classiques

Volume du réacteur invariable

À l'entrée le mélange est introduit à pression atmosphérique et à la sortie le mélange est extrait aussi à pression atmosphérique .

1 seule réaction se produit .

Le mélange à l'entrée est constitué des réactifs et éventuellement d'espèces inertes ( solvant , catalyseur ) que l'on retrouve inchangées à la sortie .

② Transformation envisagée

Etat initial	Etat final
ENTREE	SORTIE

Système étudié : réacteur + contenu

D'après le premier principe , à P constante ,  $Q = \Delta H$

③ Introduction d'une nouvelle notion : le flux thermique ou quantité de chaleur échangée par unité de temps :  $q = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{dH}{dt}$

④ Expression de H :

H est une fonction extensive  $H = H_{réacteur} + H_{contenu}$

Le contenu est assimilé à un mélange idéal :  $H_{contenu} = \sum n_i h_i = \sum n_i C_P i (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i}$

Soit  $H = C_P reacteur (T - T_{ref}) + \sum n_i C_P i (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i}$

Enfin on peut distinguer les espèces réactives des espèces inertes :  $H_{contenu} = \sum n_i h_i + \sum n_i_{inerte} h_{inerte}$

D'où  $H = C_P reacteur (T - T_{ref}) + \sum n_i C_P i (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i} + \sum n_i_{inerte} C_P i_{inerte} (T - T_{ref}) + \sum n_i_{inerte} h_{ref i_{inerte}}$

Quels sont les termes de cette expression qui évoluent avec le temps ?

- Il y a d'abord les quantités de matière des espèces impliquées dans la réaction
- Par ailleurs , les transformations chimiques sont rarement athermiques : la température évolue aussi au cours du temps .
- Enfin en toute rigueur les capacités thermiques dépendant de la température , elles dépendent aussi du temps . cependant on reste dans le cadre de l'approximation « C indépendant de T ».

$$H = C_P reacteur (T - T_{ref}) + \sum n_i C_P i (T - T_{ref}) + \sum n_i h_{ref i} + \sum n_i_{inerte} C_P i_{inerte} (T - T_{ref}) + \sum n_i_{inerte} h_{ref i_{inerte}}$$

⑤ Expression de q :

$$q = \frac{dH}{dt} = C_P reacteur \frac{dT}{dt} + \sum n_i C_P i \frac{dT}{dt} + \sum C_P i (T - T_{ref}) \frac{dn_i}{dt} + \sum h_{ref i} \frac{dn_i}{dt} + \sum n_i_{inerte} C_P i_{inerte} \frac{dT}{dt}$$

$$r = \frac{1}{V \bar{v}_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V_R \bar{v}_i} \frac{dn_i}{dt}$$

$$q = C_P reacteur \frac{dT}{dt} + \sum n_i_{inerte} C_P i_{inerte} \frac{dT}{dt} + \sum n_i C_P i \frac{dT}{dt} + r V_R \sum \bar{v}_i C_P i (T - T_{ref}) + \bar{v}_i h_{ref i}$$

$$q = (C_P reacteur + \sum n_i_{inerte} C_P i_{inerte} + \sum n_i C_P i) \frac{dT}{dt} + r V_R \Delta_r H$$

Approximation usuelle  $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$

On pose :  $\sum n_i_{inerte} C_P i_{inerte} + \sum n_i C_P i = m \bar{C}_P = \mu V_R \bar{C}_P$

$$q = (C_P reacteur + \mu V_R \bar{C}_P) \frac{dT}{dt} + r V_R \Delta_r H^\circ$$

..... A comparer à l'expression de la température de flamme , thermochimie du 1<sup>er</sup> trimestre