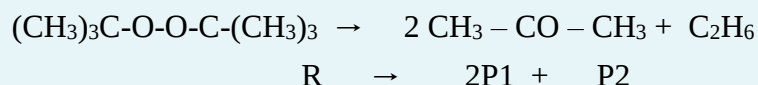


Capacité numérique – Thermo 3

Correction

On étudie la décomposition du peroxyde de di-tertiobutyle en acétone et éthane selon l'équation bilan :



Cette réaction suit une cinétique du 1^{er} ordre avec $k(T) = k_0 \exp(-E_a/RT)$; $k_0 = 10^{15}$ et $E_a = 157 \text{ kJmol}^{-1}$.
D'autre part $\Delta_r H^\circ = -150 \text{ kJmol}^{-1}$

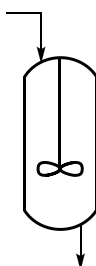
Cette réaction est réalisée dans un RPAC de volume $V = 0,52 \text{ L}$; la concentration du peroxyde dans l'alimentation est $C_0 = 4 \text{ molL}^{-1}$.

On note Q le débit volumique total supposé constant ; le temps de passage est égal à 600s.

Dans toute la suite on se placera en régime permanent.

Q1. Ecrire le bilan de matière pour le réactif R et les produits P₁ et P₂ en fonction du flux molaire du peroxyde R en entrée (F_{Re}) de son taux de conversion X et de la vitesse volumique r de la réaction.

1. On envisage le RPAC dans lequel est réalisée la réaction $\text{R} \rightarrow 2\text{P}_1 + \text{P}_2$, ses caractéristiques sont reprises sur le schéma suivant :



Le taux de conversion du réactif R est défini à partir des flux molaires selon $F_{Rs} = F_{Re} (1 - X)$

Bilan de matière en fonction du taux de conversion : il suffit de dresser le tableau d'avancement

	R	2P ₁	P ₂	
Entrée	$F_{Re} = C_0 Q$			
Sortie	$F_{Re} (1 - X)$	$2 F_{Re} X$	$F_{Re} X$	

Bilan de matière en fonction de la vitesse : on revient à l'expression générale du bilan de matière pour une espèce en régime permanent :

$$\text{débit entrant} + \text{débit produit} = \text{débit sortant} + \text{débit d'accumulation}$$

Soit en régime permanent :

$$F_{ie} + F_{ip} = F_{is} \quad \text{ou} \quad F_{ie} + \bar{v}_i r V = F_{is}$$

Réactif R : $F_{Re} - r V = F_{Rs}$

Produit P₁ : $2r V = F_{P1s}$

Produit P₂ : $r V = F_{P2s}$

2. En déduire l'expression du taux de conversion X en fonction de la constante de vitesse k et du temps de passage τ sous la forme $X_{cin}(T)$.
 Ecrire le script Python afin de tracer les variations du taux de conversion X en fonction de la température sur un intervalle de température [250K, 650 K].
 A partir de la courbe obtenue, déterminer la température à partir de laquelle le taux de conversion est supérieur à 50 %.

Q2. En introduisant le taux de conversion dans la relation traduisant le bilan de matière pour le peroxyde, on obtient

$$F_{Re} - rV = F_{Rs} = F_{Re}(1 - X)$$

$$rV = F_{Re}X$$

On a par ailleurs $r = k[R]$ où $[R]$ est la concentration du peroxyde dans le réacteur, cette concentration est égale à celle en sortie : $[R] = F_{Rs} / Q$

$$k \frac{F_{Rs}}{Q} V = F_{Re}X \Leftrightarrow k F_{Re}(1 - X)\tau = F_{Re}X$$

En conclusion :

$$X = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \frac{1}{1 + \frac{1}{k\tau}}$$

Script Python :

Créer un tableau numpy correspondant à l'intervalle de températures imposé

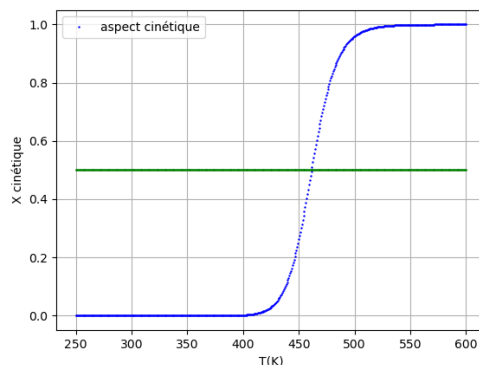
Définir une fonction $X_{cin}(T) = X_{cin}(T) = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_0 \exp(-\frac{E_a}{RT})\tau}}$

ou définir une fonction $k(T)$ puis une fonction $X(T)$

Créer un tableau numpy contenant les valeurs de X

```
Temp=np.linspace ( 250,600,500)
#calcul des valeurs de k pour chaque température
def k(T):
    return k0*np.exp(-Ea/R/T)
#calcul du taux de conversion pour chaque température #
def XI(T):
    Y = tau*k(T)
    return Y/ ( 1+Y)
Xcin=XI(Temp)
```

Courbe obtenue :



On détermine graphiquement $X > 50\%$ pour $T > 460$ K

Dans la suite , on cherche à savoir s'il y a des risques d'emballement de la réaction .

On donne les caractéristiques suivantes du système chimique :

Capacité massique moyenne $C_m = 2100 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, masse volumique $\mu = 900 \text{ kg m}^{-3}$

On note T_e la température au niveau de l'alimentation .

Q3 . Etablir le bilan thermique du réacteur en introduisant les grandeurs moyennes introduites pour le mélange réactif .

Q3. L'application du 1^{er} principe de la thermodynamique au réacteur ouvert conduit à

$$q = \sum F_{is} h_{is} - \sum F_{ie} h_{ie} + \left(\frac{dU}{dt} \right)_t$$

En régime permanent et en introduisant les approximations usuelles , cette expression se réécrit :

$$q = (\sum F_{ie} c_i)(T_s - T_e) + rV_R \Delta_r H^\circ \text{ ou } q = C_m \mu Q_e (T - T_e) + rV_R \Delta_r H^\circ$$

Q4. On envisage un fonctionnement en mode adiabatique . Etablir alors l'expression du taux de conversion X en fonction de la température T sous la forme $X_{\text{adia}}(T)$

Compléter le script Python précédent de façon à tracer sur le même graphe les variations de X_{cin} et de $X_{\text{adiabatique}}$ en fonction de la température T pour une température d'entrée $T_e = 450 \text{ K}$. Commenter .

4. Pour un fonctionnement en mode adiabatique $q = 0$, soit

$$T = T_e + J X \text{ avec } J = - \frac{C_0 \Delta_r H^\circ}{C_m \mu} \quad \text{ou } X = \frac{T - T_e}{J}$$

Script Python : il suffit de définir une fonction $X_{\text{adia}}(T)$ et de créer un tableau renvoyant les valeurs de cette fonction sur l'intervalle de températures considéré

```
#2-Aspect thermodynamique , fonctionnement adiabatique "
```

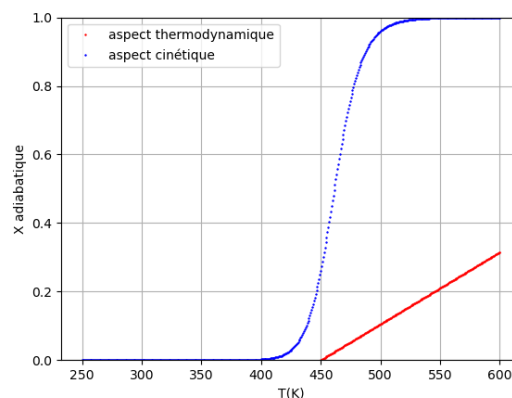
```
J=-CRe*DrHO/Cp/mu
```

```
def X2 (T):
```

```
    return (T-Te)/J
```

```
Xadia=X2(Temp)
```

Pour $T_e = 450 \text{ K}$, on obtient la courbe :



Les deux courbes n'ont pas de points d'intersection : il n'existe pas de point de fonctionnement .

Q5. On envisage un autre mode de fonctionnement : on envisage un réacteur double enveloppe avec une circulation d'eau à la température $T_{eau} = 293$ K.

Les échanges thermiques entre l'eau et le réacteur sont supposés suivre la loi de Newton avec un coefficient d'échange $U = 80 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ et une surface d'échange $S = 314 \text{ cm}^2$.

Etablir alors l'expression du taux de conversion X en fonction de la température T sous la forme $X(T)$

Compléter le script Python précédent de façon à tracer les variations de X_{cin} et de X en fonction de la température T pour une température d'entrée $T_e = 450$ K. Commenter.

Même question pour une température d'entrée $T_e = 500$ et 600 K.

Q5. Pour le réacteur double enveloppe, on a $q = US(T_{eau} - T)$; on obtient alors

$$US(T_{eau} - T) = C_m \mu Q_e (T - T_e) + rV \Delta_r H^\circ = C_m \mu Q_e (T - T_e) + C_0 Q_e X \Delta_r H^\circ$$

Soit
$$X = \frac{US(T_{eau} - T) - C_m \mu Q_e (T - T_e)}{C_0 Q_e \Delta_r H^\circ} \quad \text{ou} \quad X = \frac{US(T_{eau} - T) - C_m \mu \frac{V}{\tau} (T - T_e)}{C_0 \frac{V}{\tau} \Delta_r H^\circ} = \frac{US(T_{eau} - T)}{C_0 \frac{V}{\tau} \Delta_r H^\circ} + \frac{(T - T_e)}{J}$$

Script Python :

#3-Aspect thermodynamique, avec refroidissement par l'eau #

S= 314e-4 #surface d'échange en m2#

U = 80 # coefficient d'échange, W/m2/K

Teau=293 #température de l'eau en K#

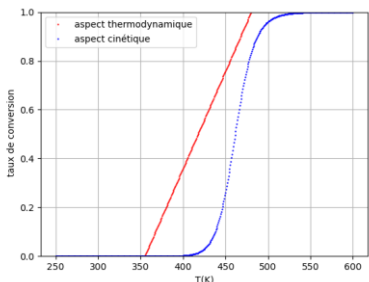
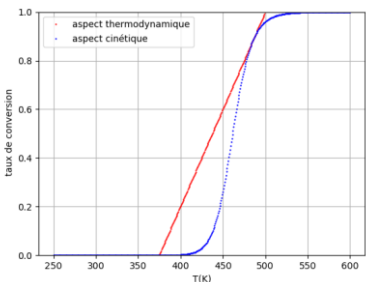
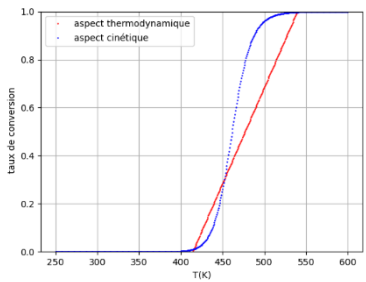
$$E = S * U / (CRe * VR / \tau) / \Delta_r H^\circ$$

def X3(T):

 return E*(Teau-T)+(T-Te)/J

Xexchange = X3(Temp)

Les courbes obtenues pour $T_e = 450$ K et $T_e = 600$ K sont représentées ci-dessous :

$T_e = 450$ K	$T_e = 500$ K	$T_e = 600$ K
		
Pas de point de fonctionnement	1 point de fonctionnement stable dans la partie haute	1 point de fonctionnement instable 2 points de fonctionnement stables dont un intéressant : taux de conversion égal à 1