Évolution de température d'un système siège d'une transformation chimique exothermique en réacteur fermé

Énoncé

On étudie une transformation chimique isobare modélisée par une unique équation de réaction de type :

$$\mathrm{A} = \mathrm{B}$$

La réaction se fait en réacteur fermé parfaitement agité (réaction homogène).
Les conditions initiales sont les suivantes :

— Quantité de matière initiale de réactif : $n_A = 1$ mol,
— Température initiale : $T_0 = 298$ K.

Toutes les données relatives à la réaction ou au réacteur sont indiquées ici :

— Enthalpie standard de réaction à T_0 : $\Delta_r H°(T_0) = -20\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$
— Capacité thermique du réacteur : $C = 250\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$
— Température de la paroi du réacteur : $T_{ext} = 298$ K.
— Capacité thermique molaire standard du réactif : $c_A^\circ = 30\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
— Capacité thermique molaire standard du produit : $c_B^\circ = 20\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
— Coefficient de Newton : $r = 4 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}$
— Constante cinétique à $T_0 = 298$ K : $k_0 = 6 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$
— Énergie d'activation : $E_a = 20\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

Consignes

Tous les calculs numériques seront faits en Python. Le code sera recopié (ou imprimé / collé) dans la copie.
Les graphes demandés seront imprimés et collés dans la copie.
Les équations données dans l'énoncé peuvent être utilisées pour les questions ultérieures, même si elles n'ont pas été démontrées.

I - Mise en équation pour une évolution adiabatique

On désire déterminer l'évolution de la température d'un système siège d'une transformation chimique exothermique en réacteur fermé, dans l'hypothèse d'une évolution adiabatique.

On commence par déterminer l'équation différentielle qui réagit l'évolution des concentrations du réactif A et du produit B au cours du temps. On considère que la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A et que la constante de vitesse k suit la loi d'Arrhénius (on note k_0 la constante cinétique à la température T_0 et E_a l'énergie d'activation). C_X désigne la concentration volumique de l'espèce X.

1. Établir le **bilan de matière** sous la forme $\dfrac{dC_A}{dt} = f(C_A, T)$.
2. Donner la solution de l'équation différentielle précédente dans le cas où le réacteur fonctionnerait en marche isotherme. Expliquer pourquoi on ne peut pas résoudre cette équation dans le cas présent.
3. Montrer que ce bilan de matière peut s'écrire sous la forme suivante (ξ désigne l'avancement de la réaction) :

$$d\xi = k(T) \cdot (n_A - \xi) \cdot dt$$

On souhaite maintenant déterminer l'équation différentielle qui régit l'évolution temporelle de la température. Pour cela, il est nécessaire de réaliser un **bilan énergétique**.

4. Montrer qu'un bilan enthalpique permet de trouver l'équation proposée ci-dessous. On donnera une démonstration précise, basée sur la méthode de calcul d'une température de réaction adiabatique (vue en cours).

$$\mathrm{dT} = \frac{-\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}°(\mathrm{T}) \cdot \mathrm{d}\xi}{\mathrm{C} + \mathrm{c}_\mathrm{A}^\circ \cdot (\mathrm{n}_\mathrm{A} - \xi - \mathrm{d}\xi) + \mathrm{c}_\mathrm{B}^\circ \cdot (\xi + \mathrm{d}\xi)}$$

II - Résolution numérique avec Python

Un fichier vous a été distribué, et contient le code suivant. Ce fichier vous permet de na pas à avoir à taper des données numériques fastidieuses.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from math import *

## grandeurs liées au problème étudié
n = 1                        # nombre initial de moles de A
T0 = 298                     # T0 (K)
t0 = 0                       # temps initial (s)
tF = 5000                    # temps final (s)
Text = 298                   # T exterieure, pour la loi de Newton (K)

## grandeurs liées à la thermodynamique
DrH0 = -20000                # DrH°  (J/mol)
cpA = 30                     # Cp°A  (J/K/mol)
cpB = 20                     # Cp°B  (J/K/mol)
C = 250                      # capacité calorifique de l'enceinte (J/K)
r = 4e-5                     # coefficient de Newton (en s-1)

## grandeurs liées à la cinétique
R = 8.314                        # constante des gaz parfaits en uSI
Ea = 20000                       # énergie d'activation en J/mol
k0 = 6e-4                        # constante cinétique à la température T0_cinetique (en s-1)
T0_cinetique = 298               # en K

## on définit les listes qui vont recueillir les résultats désirés
Temps=[t0]
Temperature=[T0]
Ksi=[0]

## on définit les paramètres utiles pour la résolution numérique
Npoints = 10000             # nombre d'itérations pour couvrir l'intervalle de temps [t0,tF]

# intervalle de temps entre deux estimations de la température
Delta_t = (tF-t0)/Npoints
```

Dans le cadre de votre programme, on approxime le fait que $\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}°$ est une grandeur indépendante de la température. On se conforme, dans un premier temps, à cette approximation, et on prend, pour toute valeur de T, $\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}°(\mathrm{T}) = \Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}°(\mathrm{T}_0)$.

On effectue l'étude sur une durée de 5000 secondes, et on effectue la simulation numérique en calculant 10000 valeurs de ξ et de T sur cet intervalle.

5. Écrire la fonction `k`, ayant `T` (température : float) en argument, et qui renvoie la valeur numérique de k(T).

6. Écrire la fonction `d_ksi`, ayant `T` (température : float), `ksi` (avancement : float), et `dt` (intervalle de temps entre deux estimations successives de température : float) en arguments, et qui renvoie la valeur numérique de $d\xi$. Cette valeur de $d\xi$ est liée à l'évolution cinétique des quantités de matière, durant dt.
7. Écrire la fonction `d_T`, ayant `ksi` (avancement : float), et `dksi` (variation d'avancement entre deux estimations successives de température : float) en arguments, et qui renvoie la valeur numérique de dT, liée à un bilan énergétique.
8. Écrire le code permettant de générer les trois listes `Temps`, `Temperature` et `Ksi`, et qui contiennent respectivement les valeurs du temps, de la température, et de l'avancement. Ces listes seront de longueur 10001.
   Pour trouver ce code, il faut bien avoir compris que durant dt, l'avancement a évolué de $d\xi$, et la température a évolué de dT.

On désire comparer la limite asymptotique de la température avec la température de réaction adiabatique.

9. Montrer que, dans le cadre des approximations usuelles de votre programme, la température de réaction adiabatique s'écrit :

$$\mathrm{T_{adia}} = \mathrm{T_0} - \frac{\mathrm{n_A} \cdot \Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}^\circ(\mathrm{T_0})}{\mathrm{C} + \mathrm{n_A} \cdot \mathrm{c_B^\circ}}$$

10. Écrire le code permettant de calculer `T_adia`, température de réaction adiabatique.
11. Écrire le code permettant de tracer l'évolution temporelle de la température. Effectuer le tracé. Superposer la valeur de `T_adia` sur le graphe de l'évolution temporelle de la température. Commenter au mieux.

III - Éliminons une hypothèse ...

Dans le cadre de votre programme, on approxime le fait que $\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}^\circ$ est une grandeur indépendante de la température. En réalité, elle en dépend, selon la loi suivante :

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}^\circ(\mathrm{T})}{\mathrm{dT}} = \mathrm{c_B^\circ} - \mathrm{c_A^\circ}$$

12. Exprimer $\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}^\circ(\mathrm{T})$ en fonction de $\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}^\circ(\mathrm{T_0})$, de T, de $\mathrm{T_0}$ et des capacités thermiques molaires standard $\mathrm{c_A^\circ}$ et $\mathrm{c_B^\circ}$. Ces deux dernières grandeurs sont supposées indépendantes de la température.
13. Écrire la fonction `DrH°_T`, ayant T (température : float) en argument, et qui renvoie la valeur numérique de $\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}^\circ(\mathrm{T})$.
14. Écrire le nouveau code permettant de tracer l'évolution temporelle de la température. Il ne faut pas oublier de modifier la fonction `d_T`. Effectuer le tracé, et commenter.

IV - Prise en compte des fuites thermiques

Une partie l'énergie thermique libérée par la réaction est dissipée à travers les parois du réacteur. La variation de température due à la loi de refroidissement de Newton s'écrit :

$$\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{dt}} = -\mathrm{r} \cdot (\mathrm{T} - \mathrm{T_{ext}}) \ ,$$

avec r une constante appelée coefficient de Newton et $\mathrm{T_{ext}}$ la température de la paroi du réacteur.

15. Montrer que le bilan enthalpique permet de trouver l'équation proposée ci-dessous.

$$\mathrm{dT} = \frac{-\Delta_\mathrm{r}\mathrm{H}^\circ(\mathrm{T}) \cdot d\xi}{\mathrm{C} + \mathrm{c_A^\circ} \cdot (\mathrm{n_A} - \xi - d\xi) + \mathrm{c_B^\circ} \cdot (\xi + d\xi)} - \mathrm{r} \cdot (\mathrm{T} - \mathrm{T_{ext}}) \cdot \mathrm{dt}$$

16. Écrire le nouveau code permettant de tracer l'évolution temporelle de la température. Effectuer le tracé, et commenter.

Lien et QR code vers la vidéo de la solution

https://youtu.be/57R_4Pkig-A