

DL 1

Capacités numériques : Thermochimie, diffusion thermique

Exercice 1 : Résolution de l'équation de la diffusion en 1D

Le but de cet exercice est de résoudre, à l'aide de python, l'équation de la diffusion thermique à une dimension par une méthode des différences finies dérivée de la méthode d'Euler explicite de résolution des équations différentielles ordinaires (capacité numérique). On considère pour cela un barreau métallique de longueur L et de section S en contact avec deux thermostats de températures T_g et T_d comme indiqué sur la figure suivante :



On appelle u le tableau contenant les valeurs de la température dans la barre au cours du temps. La valeur de $T(t, x)$ est ainsi représentée par l'élément $u[i, j]$ du tableau u où i est compris entre 0 et N_t et j est compris entre 0 et N_x . On rappelle que $u[:, j]$ correspond à la colonne j du tableau (donnant l'évolution temporelle de la température sur la durée de la simulation à l'abscisse x_j) et $u[i, :]$ correspond à la ligne i du tableau (donnant le profil de température dans la barre à l'instant t_i).

Initialement, le barreau se trouve à la température T_0 , il est plongé dans de l'air de température T_{ext} .

Q.1 Compléter les lignes de code permettant d'initialiser le tableau u avec les conditions initiales (à $t = 0$) et les conditions aux limites (en $x = 0$ et $x = L$).

On prend en compte un éventuel terme de production de chaleur sous forme de puissance volumique P_v , des transferts conductifs au sein du barreau et des transferts conducto-convectifs entre le barreau et l'air extérieur. Le barreau métallique possède une masse volumique ρ , une capacité thermique c et une conductivité thermique λ . Le coefficient d'échange conducto-convectif est noté h . On peut montrer (essayer de le faire) dans ces conditions que l'équation de la diffusion s'écrit :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{2h}{R}(T - T_{ext}) + P_v$$

Pour résoudre numériquement cette équation, il faut approximer les dérivées partielles à l'aide d'un développement limité comme dans la méthode d'Euler.

Q.2 En utilisant un développement limité à l'ordre 1, exprimer $u(t + dt, x)$ en fonction de $u(t, x)$, $\frac{\partial u}{\partial t}$ et dt .

Q.3 En utilisant un développement limité à l'ordre 2, exprimer $u(t, x + dx)$ en fonction de $u(t, x)$, $\frac{\partial u}{\partial x}$, $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ et dx . Procéder de même avec $u(t, x - dx)$.

Q.4 En déduire l'expression de $u[i + 1, j]$ en fonction de $u[i, j + 1]$, $u[i, j - 1]$, $u[i, j]$, δt , δx et des constantes.

Pour que la méthode des différences finies utilisée ici converge, il faut respecter le critère de convergence :

$$\alpha = D \frac{\delta t}{(\delta x)^2} < 0,5.$$

- Q.5** Implémenter ce test et renvoyer un message d'avertissement s'il n'est pas vérifié. On vérifiera qu'il est bien vérifié avec les paramètres choisis.
- Q.6** Compléter la boucle principale du programme permettant de calculer toutes les valeurs de $u[i, j]$ qui ne sont pas déjà imposées par les conditions initiales ou les conditions aux limites.
- Q.7** On souhaite à présent pouvoir tracer le profil de températures à différents instants. Compléter la fonction `profils(ev01)` qui prend en argument le tableau de valeurs de u et qui permet d'afficher la courbe de $T(t, x)$ en fonction de x aux instants choisis.
- Q.8** Lancer la simulation et modifier les paramètres : puissance volumique ou non, échanges conducto-convectif ou non, retrouver la solution $\Delta T = 0$ obtenue dans le cas sans terme source et en régime stationnaire.

Exercice 2 : Étude de l'hydrolyse de l'anhydride acétique

Le but de cet exercice est de tracer, à l'aide de python, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données (capacité numérique).

On considère la production d'acide acétique par hydrolyse de l'anhydride acétique, d'équation :



La transformation est réalisée dans les conditions et avec les hypothèses suivantes :

- Le réacteur est considéré parfaitement calorifugé, donc la transformation est adiabatique
- La masse en eau du calorimètre est de $m_c = 30 \text{ g}$
- Les quantités de matière initiales sont 1 mol d'anhydride et 10 mol d'eau
- L'enthalpie standard de réaction est considérée indépendante de T (hypothèse d'Ellingham)
- Le volume du système est considéré égal à 275 mL et constant (on néglige la variation de volume lors de la variation de température)
- La pression régnant dans le système est constante égale à la pression standard durant toute la transformation.
- La température initiale du système est de $T_0 = 298 \text{ K}$.

Les données numériques se trouvent en fin d'exercice. La résolution du problème s'effectue grâce à la méthode d'Euler permettant d'estimer les variations conjointes de la température et de l'avancement lorsque les pas de temps s'incrémentent. Vous disposez d'une trame de code python que vous complèterez tout au long de l'exercice.

I – Considérations algorithmiques

Le choix du pas de temps est conditionné par la cinétique de la réaction. En effet, on souhaite itérer un nombre suffisant de fois pour garantir un modèle le plus précis possible sans toutefois risquer d'augmenter considérablement le temps de calcul.

- Q.1** Quel pas de temps choisir pour assurer environ 1500 points entre l'instant initial et le temps de demi-réaction ?

On prendra un pas de temps $dt = 1 \text{ s}$.

Q.2 Implémenter la valeur du pas de temps dans le code python fourni (on veillera à l'exprimer en minutes).

II – Fonctions utiles

Q.3 Implémenter la fonction $k(x)$ qui prend pour argument une température et renvoie la valeur de la constante de la réaction à cette température.

Q.4 Réaliser un tableau d'avancement molaire. En déduire l'expression de la capacité thermique totale du système en fonction de l'avancement molaire, de la valeur en eau du calorimètre et des capacités thermiques molaires des composés.

Q.5 Implémenter la fonction $C(x)$ qui prend en argument un avancement et renvoie la valeur de la capacité thermique du système pour la composition correspondante à cet avancement.

III – Aspect cinétique

Q.6 Exprimer la loi de vitesse de la réaction afin d'exprimer la dérivée temporelle de l'avancement volumique en fonction de la concentration en anhydride acétique à un instant donné et des autres données du problème.

Q.7 Mettre cette relation sous la forme $d\xi = \alpha dt$ avec α à exprimer en fonction des grandeurs pertinentes.

IV – Aspect thermodynamique

Q.8 En effectuant un bilan enthalpique au système entre deux instants séparés de dt et entre lesquels l'avancement a évolué de $d\xi$, exprimer le lien entre les grandeurs thermodynamiques, dT la variation de température et $d\xi$.

Q.9 Mettre cette relation sous la forme $dT = \beta d\xi$ avec β à exprimer en fonction des grandeurs pertinentes.

V – Mise en place de l'algorithme et conclusions

L'algorithme consistera en une itération sur les pas de temps et s'arrêtera lorsque le taux d'hydrolyse de l'anhydride acétique atteint 99,9%.

Q.10 D'après ce qui précède, implémenter l'algorithme permettant de déterminer l'expression de T au cours de la réaction.

Q.11 Tracer l'évolution de la température et de l'avancement au cours du temps dans le cas de la transformation adiabatique étudiée et avec les hypothèses formulées.

Q.12 (bonus) Commenter l'évolution des températures et de l'avancement lorsque les hypothèses initiales sont modifiées (réacteur en contact avec un thermostat, prise en compte de fuites thermiques par le calorimètre, ...)

Données numériques

Relatives aux espèces :

Espèce chimique	Masse molaire M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Masse volumique ρ ($\text{kg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Capacité thermique molaire c_{pm} ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Eau	18	1,00	75,4
Anhydride acétique	102	1,08	189,7
Acide acétique	120	1,05	119,3

Relatives à la cinétique de la réaction :

- En large excès d'eau, la réaction admet un ordre 1 en anhydride acétique et la vitesse volumique est donc de la forme $v(t) = k c(t)$ en notant $c(t)$ la concentration en anhydride acétique à l'instant t .
- La constante de vitesse suit la loi d'Arrhénius : $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ avec $A = 1,68 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ et $E_a = 50,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indépendantes de la température.
- La cinétique étant d'ordre 1, le temps de demi-réaction est donné par $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.