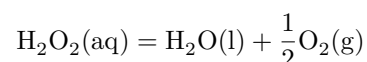


TP 5 : Évolution de la température en fonction du temps pour une transformation adiabatique (thème chimie)

Nature et méthodes	Capacités exigibles
Effets thermiques pour une transformation monobare : - transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; - variation de température en réacteur adiabatique, monobare.	Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, 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.

On considère un calorimètre contenant une masse d'eau $m_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}$ et une quantité de matière de peroxyde d'hydrogène $n_0 = 1 \text{ mol}$.

Après introduction d'une solution de chlorure ferreux, on observe la transformation modélisée par la réaction d'équation



On considérera que l'ajout de la solution de chlorure ferreux (de faible volume) ne modifie pas la capacité thermique du système.

La réaction considérée est d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène.

La réaction est supposée suffisamment lente pour que la température soit définie à chaque instant.

Données thermodynamique

- Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ = -94,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'eau : $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
- Capacité thermique du calorimètre : $C_{\text{cal}} = 100 \text{ J K}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Capacité thermique molaire d'un gaz parfait diatomique $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

Données cinétique

- Énergie d'activation : $E_A = 72,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Facteur de fréquence : $A = 1,3 \times 10^{11} \text{ min}^{-1}$

Dans tout le sujet, on se place dans l'approximation d'Ellingham.

1 Température de réaction adiabatique ou température de flamme

- Exprimer la capacité thermique totale C du système. Les capacités thermiques des solutions aqueuses sont assimilées à celle de l'eau. Montrer que la capacité thermique du dioxygène formé reste négligeable. C sera supposée constante au cours du temps.
- Effectuer un bilan enthalpique entre l'état initial et l'état final pour exprimer la température finale atteinte T_f , dans le cas d'une évolution adiabatique à pression constante, en fonction de la température initiale T_i , de la capacité thermique totale C , de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de n_0 .

2 Évolution temporelle de la température en l'absence de pertes thermiques

2.1 Étude cinétique

- Exprimer la constante de vitesse $k(T)$ en fonction des données et de la température T .
- La cinétique étant d'ordre 1, en déduire la relation (1) entre $\frac{d\xi}{dt}$, k , n_0 et l'avancement molaire $\xi(t)$.

2.1.1 Étude thermochimique

- Écrire un bilan enthalpique pour une évolution infinitésimale adiabatique à pression constante. En déduire la relation (2) entre $\frac{dT}{d\xi}$, $\Delta_r H^\circ$ et C .

2.2 Résolution numérique

Pour résoudre ce système, on peut utiliser la méthode d'Euler explicite. Le principe sera le suivant :

- partir des conditions initiales et considérer l'évolution d'une durée dt et en déduire le nouvel instant ;
- calculer par la relation (1) la variation d'avancement $d\xi$ correspondant en considérant la température initiale et en déduire l'avancement ;
- calculer par la relation (2) la variation de température dT correspondant à la variation d'avancement calculée et en déduire la température correspondante.

On obtient ainsi un nouveau triplet (t, ξ, T) .

On recommence alors la procédure à partir de ce nouvel état jusqu'à un temps final.

On peut ainsi suivre l'évolution de la température en fonction du temps, et vérifier que cette température tend bien vers la température dite adiabatique (ou température de flamme).

Dans le fichier `.py`, compléter les fonctions `k`, `d_xi`, `d_T` et `resol_sans_perte`. Effectuer le tracé par appel de la fonction `trace : trace(resol_sans_perte)`. Commenter le graphique obtenu.

3 Prise en compte des pertes thermiques

Une partie de l'énergie libérée par la réaction est perdue à travers les parois du réacteur. La puissance perdue à travers les parois du réacteur s'écrit

$$P_{\text{perdu}} = K(T - T_{\text{ext}})$$

où K est une constante liée à l'isolation thermique du réacteur, T est la température intérieure et T_{ext} est la température de l'air extérieur supposée constante.

Pour tenir compte de ces pertes, le bilan thermique deviendra :

$$dH = \delta Q = -K(T - T_{\text{ext}})dt$$

6. Écrire la nouvelle expression de dT en fonction de $d\xi$ et dt .

Compléter les fonctions `d_Tperte` et `resol_perte` et effectuer le tracé de l'évolution de la température par l'appel `trace(resol_perte)`. Commenter le graphique obtenu. On notera que le temps d'observation a été augmenté.

Dans un calcul de température de flamme, en effectuant l'hypothèse d'une réaction adiabatique, surestime-t-on ou sous-estime-t-on la température atteinte ?