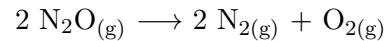


Capacité numérique
Étude d'une réaction adiabatique

À rendre au format d'une copie écrite + un fichier Capytale
à remplir pour le 3 janvier 2023

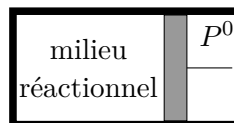
On étudie la réaction de décomposition de l'oxyde de di-azote en phase gazeuse. Cette réaction peut être considérée comme étant totale dans le domaine de températures considérées. Elle s'écrit :



Données relatives à cette réaction, supposées indépendantes de la température :

- Énergie d'activation : $E_a = 221 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- Enthalpie standard : $\Delta_r H^0 = -163 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
- Capacités thermiques molaires à pression constante :

$$C_{\text{pm}}(\text{N}_2\text{O}) \stackrel{\text{notée}}{=} C_{\text{pm}} = 38 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad ; \quad C_{\text{pm}}(\text{N}_2) = C_{\text{pm}}(\text{O}_2) = \frac{7R}{2}$$



À l'instant $t = 0$ on introduit dans un réacteur limité par un piston mobile sans frottement $n_0 = 1$ mol de $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ et 20 moles d'air constituées de 80 % de $\text{N}_{2(g)}$ et de 20 % de $\text{O}_{2(g)}$. La pression sur la face extérieure du piston est maintenue à la pression constante $P^0 = 1 \text{ bar}$: on supposera la réaction isobare.

Les parois du réacteur sont adiabatiques. La température du milieu réactionnel peut donc varier au cours de la réaction et on note $T(t)$ cette température à l'instant t .

- 1) a) Expliquer pourquoi le volume $V(t)$ du réacteur varie au cours du temps.
- b) Déterminer l'avancement maximal ξ_{max} de cette réaction.
- c) Pouvez-vous justifier la valeur de C_{pm} utilisée pour $\text{O}_{2(g)}$ et $\text{N}_{2(g)}$?

La cinétique de cette réaction est d'ordre 1 et elle s'écrit donc :

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{V(t)} \frac{dn}{dt} = k(T(t)) [\text{N}_2\text{O}_{(g)}](t) \quad (1)$$

où $n(t)$ est le nombre de moles de $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$ à l'instant t et k la "constante" de vitesse, liée à la température $T(t)$ par la loi d'Arrhénius :

$$k(T(t)) = k(T_0) \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

Afin d'étudier l'évolution de l'avancement et de T sur un intervalle de temps donné, on crée une subdivision régulière de cet intervalle en choisissant un pas de temps h et en introduisant une famille finie d'instantes :

$$(t_i)_{0 \leq i \leq N}, \quad \text{avec } t_i = i h$$

- 2) Montrer à partir de l'équation (1) que :

$$\forall i \geq 1, \quad \xi(t_i) = \xi(t_{i-1}) + \int_{t_{i-1}}^{t_i} k(T(t)) (n_0 - 2\xi(t)) dt$$

- 3) Dans la méthode d'Euler explicite, la fonction sous l'intégrale est remplacée par sa valeur prise sur la borne inférieure. On pose $\xi_i = \xi(t_i)$ et $T_i = T(t_i)$.

En déduire une relation de récurrence, appelée relation (2), permettant de calculer ξ_i en fonction de ξ_{i-1} , $k(T_{i-1})$, n_0 et h .

- 4) En appliquant le premier principe au système contenu dans le milieu réactionnel entre les instants t_{i-1} et t_i , montrer que l'enthalpie est conservée, c'est à dire que :

$$H(\xi_i, T_i, P^0) = H(\xi_{i-1}, T_{i-1}, P^0)$$

En considérant un autre chemin pour calculer la variation d'enthalpie, montrer la relation suivante :

$$T_i = T_{i-1} - \frac{\Delta_r H^0 \times (\xi_i - \xi_{i-1})}{C_{pm} \times (n_0 - 2\xi_i) + \frac{7R}{2}(20 + 3\xi_i)} \quad (3)$$

Les relations (2) et (3) sont à la base de la résolution numérique de notre problème. On prend pour température initiale $T_0 = 793$ K et on donne :

$$k(T_0) = 2,52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Pour la suite, les programmes Python demandés seront écrits dans le fichier Capytale joint au sujet. Vous le trouverez sous le code 8170-1140460 dans votre session de l'ENT.

- 5) a) Écrire une fonction `k(T:float) --> float` qui prend pour paramètre une température T (type float) et qui renvoie la "constante" de vitesse $k(T)$.
- b) Écrire un programme permettant de construire de façon itérative :
- une liste `ksi_L` contenant les différents avancement ξ_i ;
 - une liste `temp_L` contenant les différentes températures T_i ;
 - une liste `instants_L` contenant les différents instants $t_i = i h$.

Ce programme utilisera la méthode `append` et il comportera une boucle `while` qui s'exécutera tant que ξ_i est strictement inférieur à 99% de ξ_{\max} calculé à la question 1).

- 6) Représenter l'évolution de $T(t)$ et de $\xi(t)$ en fonction du temps t à l'aide de fonctions de la bibliothèque `matplotlib.pyplot`.
- 7) a) Établir à partir de l'équation (1) l'équation différentielle vérifiée par l'avancement ξ . En supposant que la température reste constante $T = T_0$ au cours de la réaction, résoudre cette équation et en déduire le temps de demi-réaction *isotherme* $t_{1/2, \text{isot}}$.
- b) On revient à la réaction adiabatique. Écrire un programme qui trouve l'indice i dans la liste `ksi_L` qui correspond à l'avancement le plus proche possible de $n_0/4$ (demi-réaction). En déduire le temps de demi-réaction *adiabatique* $t_{1/2, a}$. Commenter.