Capacité numérique
Étude d'une réaction adiabatique
À rendre au format d'une copie écrite + un fichier Capytale
à remplir pour le mardi 7 janvier 2025

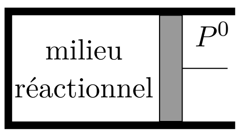
On étudie la réaction de décomposition de l'oxyde de di-azote en phase gazeuse. Cette réaction peut être considérée comme étant totale dans le domaine de températures considérées. Elle s'écrit :

$$2\ N_2O_{(g)} \longrightarrow 2\ N_{2(g)} + O_{2(g)}$$

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

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

$$C_{\text{pm}}(N_2O) \overset{\text{notée}}{=} C_{\text{pm}} = 38\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\ \ ;\ C_{\text{pm}}(N_2) = C_{\text{pm}}(O_2) = \frac{7R}{2}$$



À l'instant $t = 0$ on introduit dans un réacteur limité par un piston mobile sans frottement $n_0 = 1$ mol de $N_2O_{(g)}$ et 20 moles d'air constituées de 80 % de $N_{2(g)}$ et de 20 % de $O_{2(g)}$. La pression sur la face extérieure du piston est maintenue à la pression constante $P^0 = 1$ 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 $O_{2(g)}$ et $N_{2(g)}$?

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

$$-\frac{1}{2}\frac{1}{V(t)}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k(T(t))\,[N_2O_{(g)}](t) \qquad (1)$$

où $n(t)$ est le nombre de moles de $N_2O_{(g)}$ 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'instants :

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

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

$$\forall\, i \geqslant 1,\ \xi(t_i) = \xi(t_{i-1}) + \int_{t_{i-1}}^{t_i} k(T(t))\,(n_0 - 2\xi(t))\,\mathrm{d}t$$

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 :

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

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 :

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

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 $\xi_{\max}$ 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* $t_{1/2,\mathrm{isot}}$.

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.