

TM_1 Application du premier principe de la thermodynamique

Capacité numérique

Capacité numérique au programme : Tracer, 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.

On considère l'hydrolyse de l'anhydride acétique, d'équation :



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

- La température initiale vaut 310 K
- Le réacteur est considéré parfaitement calorifugé : la transformation est adiabatique
- Les quantités de matière initiales sont 1,0 mol d'anhydride et 10 mol d'eau
- En large excès d'eau, **la réaction admet un ordre 1** et la vitesse volumique est donc de la forme : $v(t) = kc(t)$ en notant $c(t)$ la concentration en anhydride à l'instant t . La constante de vitesse suit la **loi d'Arrhénius** avec un facteur de pré-exponentiel $A = 1,68 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$ et une énergie d'activation $E_a = 50,5 \text{ kJ/mol}$.
- Le volume du système est considéré égal à 275 mL et constant, en négligeant toute variation de volume lors du mélange et lors de la variation de température.
- La capacité thermique du système pourra être considérée comme constante au cours de la transformation.

Données :

Espèce chimique	Capacité thermique molaire ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Eau	75,4
Anhydride acétique	189,7
Acide acétique	119,3

I – Mise en équation

1. La transformation étudiée est-elle exothermique ou endothermique ?
2. Calculer la capacité thermique du système en prenant les quantités initiales de chaque produit chimique. On considère que cette capacité thermique est constante au cours de l'étude.
3. Déterminer la température maximale atteinte lors de cette transformation.

On désire désormais déterminer l'évolution de la température de ce système siège de cette transformation chimique en fonction du temps, dans l'hypothèse où la réaction est réalisée dans un réacteur calorifugé.

4. Rappeler la loi d'Arrhénius.
5. Établir l'équation différentielle portant sur la concentration en anhydride d'acide $c(t)$, à l'aide de la loi de vitesse fournie.
6. Expliquer pourquoi on ne peut pas résoudre cette équation différentielle dans ce cas.

Dans cette étude, on ne s'intéresse plus simplement à la température finale mais aux températures à un instant t quelconque. On ne s'intéresse donc plus à l'évolution du système de l'état initial vers l'état final mais à une **transformation infinitésimale**, à un instant t d'une durée dt et d'avancement $d\xi$.

7. Montrer que le **bilan de matière** peut s'écrire sous la forme suivante :

$$d\xi = k(T) \times (n_0 - \xi) dt$$

On souhaite maintenant déterminer l'équation différentielle qui régit l'évolution temporelle de la température. Pour cela, on réalise un **bilan énergétique** basé sur le premier principe de la thermodynamique.

8. Montrer qu'un bilan enthalpique permet de trouver l'équation proposée ci-dessous. On donnera une démonstration basée sur la méthode de calcul d'une température de flamme entre un instant t et un instant $t + dt$.

$$dT = - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p} d\xi$$

II – Résolution numérique avec Python

Les deux équations obtenues (bilan de matière et bilan énergétique) sont deux équations couplées que l'on peut résoudre à l'aide d'un programme Python, en utilisant la méthode d'Euler.

On effectue l'étude jusqu'à ce que 99,9 % de l'anhydride acétique ait été hydrolysé.

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

# Modelisation de l'hydrolyse de l'anhydride acetique dans des conditions
# adiabatiques

#Donnees
Cp =                                # Capacite thermique du melange (J/K)
Delta_rH0 =                        # Enthalpie standard de reaction (J/mol)
n0 =                                # quantité initiale d'anhydride d'acide (mol)
A =                                # Facteur pré-exponentiel (min-1)
Ea =                                # Energie d'activation (J/mol)
R =                                # Constante des gaz parfaits (J.K-1.mol-1)

# Constante cinetique (loi d'Arrhenius)
def k(T):
    # Renvoie la constante cinetique a la temperature T (min-1)
    return

#création de la liste des instants t
t = 0
ls_t = []
ls_t = np.append(ls_t,t)
dt = 0.01                                # Pas de temps pour le calcul (min)

#création de la liste des températures en K
T = 310                                # Temperature initiale (K)
ls_T = []
ls_T = np.append(ls_T,T)

#création de la liste des avancements (en mol)
ksi = 0
ls_ksi = []
ls_ksi = np.append(ls_ksi,ksi)

# Methode d'Euler - lorsque le temps augmente de dt
while
    # On s'arrete lorsque 99.9% de l'anhydride acetique est hydrolyse
    dksi =                                # bilan de matière
    dT =                                # bilan énergétique

    # Incrementation des variables
    ksi = ksi + dksi                                # ksi augmente de dksi
    T = T + dT                                # T augmente de dT
    t = t + dt                                # t augmente de dt

    # Stockage des variables
```

9. Compléter la partie « Données du problème » du programme Python.
10. Écrire la fonction k ayant T en argument, et qui renvoie la valeur numérique $k(T)$.
11. Compléter la condition sur la boucle `while` utilisée pour réaliser la méthode d'Euler.
12. Compléter les lignes permettant de calculer la variation infinitésimale de l'avancement dx_{si} et la variation infinitésimale de la température dT pendant un temps dt .

La courbe obtenue peut être comparée au suivi expérimental de la température au cours du temps dans le réacteur.

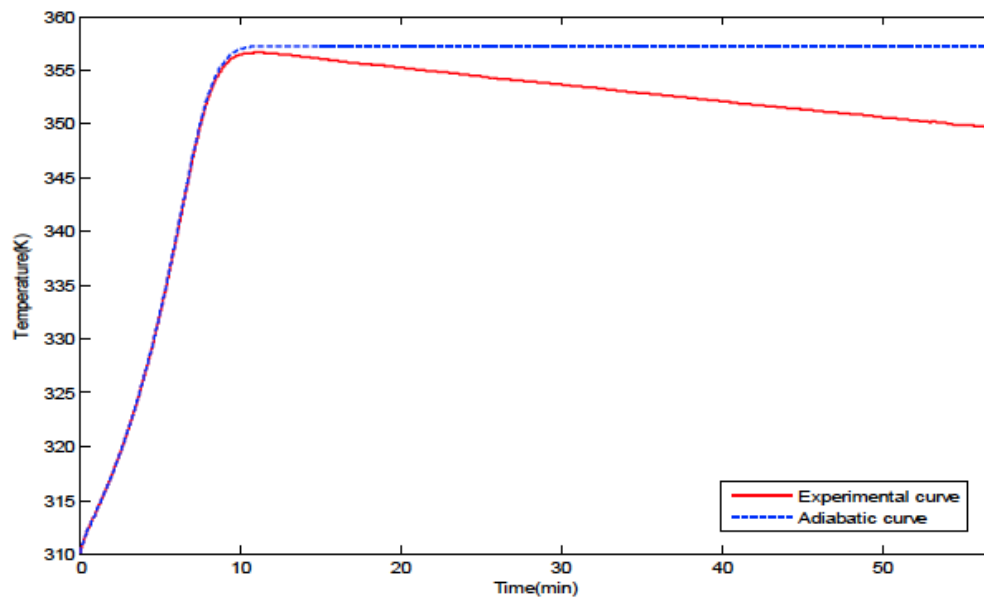


Figure 4: Temperature-time plots of acetic anhydride-excess water reaction at 310K.

13. Comparer la modélisation à la courbe théorique obtenue à l'aide du programme Python.