

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 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 ?

$\Delta_r H^\circ < 0$ donc la réaction est exothermique

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.

$$C_{\text{système}} = \sum_i n_i C_{p,m,i}^\circ = n_{\text{eau}} C_{p,m,\text{eau}}^\circ + n_{\text{anhydride}} C_{p,m,\text{anhydride}}^\circ = 944 \text{ J/K}$$

3. Déterminer la température maximale atteinte lors de cette transformation.

On a

$$\Delta H = \Delta H_{\text{chim}} + \Delta H_{\text{phys}} = \xi \Delta_r H^\circ + C_p (T_f - T_i)$$

De plus, on sait que la transformation est monobare $\Delta H = Q + W'$ avec un travail utile nul et un transfert de chaleur nul également, donc $\Delta H = 0$

On en déduit donc que $T_f = T_i - \frac{\xi \Delta_r H^\circ}{C_p} = 370 \text{ K}$

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.

Loi d'Arrhénius : $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

5. Établir l'équation différentielle portant sur la concentration en anhydride d'acide $c(t)$, à l'aide de la loi de vitesse fournie.

Étude cinétique : $v = -\frac{d[\text{anhydride}]}{dt}$ et $v = k[\text{anhydride}]^1$

On obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dc}{dt} = -kc(t)$$

6. Expliquer pourquoi on ne peut pas résoudre cette équation différentielle dans ce cas.

L'équation différentielle précédente dépend de la température puisque la constante de vitesse dépend de la température. Or, la température n'est pas constante (réaction exothermique dans un réacteur calorifugé) donc l'équation n'est pas soluble (la concentration).

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 :

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

Introduisons la grandeur avancement :

$$c = \frac{n_0 - \xi}{V}$$

L'équation différentielle devient :

$$-\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -k \left(\frac{n_0 - \xi}{V} \right)$$

Soit, en multipliant par dt :

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

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 $t + dt$.

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

Bilan thermique : D'après le premier principe pour une transformation élémentaire,

$$dH = dH_{chim} + dH_{phys} = \Delta_r H^\circ d\xi + C_p \times dT = 0$$

Soit :

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

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.

9. Compléter la partie « Données du problème » du programme Python.

cf programme corrigé

10. Écrire la fonction `k` ayant `T` en argument, et qui renvoie la valeur numérique `k(T)`.

cf programme corrigé

11. Compléter la condition sur la boucle `while` utilisée pour réaliser la méthode d'Euler.
cf programme corrigé

12. Compléter les lignes permettant de calculer la variation infinitésimale de l'avancement dx_i et la variation infinitésimale de la température dT pendant un temps dt .
cf programme corrigé

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

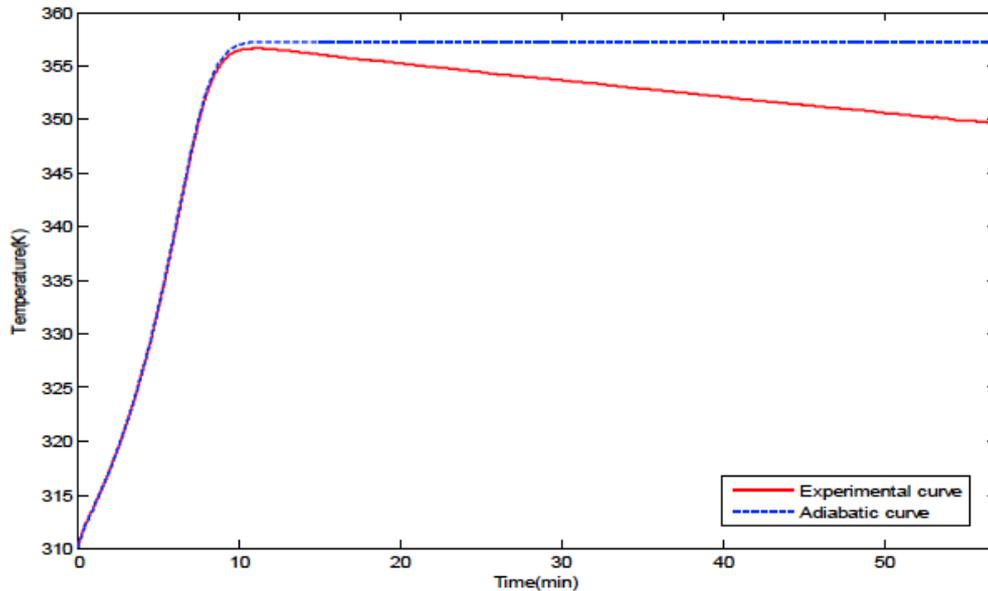


Figure 4: Temperature-time plots of acetic anhydride-excess water reaction at 310K.

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

La courbe modélisée en bleu est semblable à la courbe expérimentale pour ce qui est de la montée de la température dans le réacteur.

Cependant, au cours du temps, la température dans le réacteur diminue puisque les parois du réacteur ne sont jamais parfaitement calorifugées et il y a toujours des pertes thermiques.

La température maximale atteinte est légèrement différente de celle calculée à la question 3., ce qui peut s'expliquer par une non-prise en compte de la variation de la capacité thermique du système au cours de la transformation.