

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 dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données.

Ce problème a pour but de présenter quelques aspects relatifs à la conception et à l'optimisation des réacteurs chimiques. La réaction étudiée se déroule en phase gazeuse selon l'équilibre (1):



**Données :**

Les réactions directe et inverse sont supposées d'ordre un ;  $k_1$  et  $k_2$  désignent les constantes de vitesse correspondantes.

$k_1 = k_{01} \exp(-E_1 / RT)$  et  $k_2 = k_{02} \exp(-E_2/RT)$  avec :

$k_{01} = 2,95 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{02} = 1,57 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$  ;  $E_1 = 46,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $E_2 = 118,4 \text{ kJmol}^{-1}$

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  et  $T$  : température en Kelvins.

**A- Etude de la marche isotherme d'un réacteur fermé ( discontinu)**

Un réacteur discontinu ou réacteur fermé est l'appareillage le plus simple que l'on puisse envisager pour réaliser une transformation chimique. Il consiste en un récipient de volume  $V_R$  dans lequel sont introduits les réactifs au début de l'opération.

**Dans cette partie du problème, la température du réacteur est maintenue constante.**

En début d'opération ( $t = 0$ ), seul le réactif A est introduit, on note  $n_{A0}$  la quantité de matière de A introduite (en mole)

On note  $\alpha$  le taux de transformation de A,  $n_A$  le nombre de moles de A dans le réacteur et  $n_B$  le nombre de moles de B à l'instant  $t$ .

1. Etablir l'expression de  $\alpha_\tau$ , taux de transformation de A au bout d'un temps  $\tau$  passé dans le réacteur. Exprimer  $\alpha_\tau$  en fonction de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $\tau$ .
2. Compléter le script Python de façon à tracer l'évolution de  $\alpha_\tau$  en fonction de  $\tau$  pour  $T = 298 \text{ K}$ .
3. On s'intéresse ici à l'influence de la température.
  - a. Tracer sur le graphe précédant l'évolution de  $\alpha_\tau$  en fonction de  $\tau$  pour  $T = 350 \text{ K}$  et  $T = 400 \text{ K}$   
En déduire si la réaction est endo ou exothermique.
  - b. Exprimer la constante d'équilibre  $K^\circ$  en fonction des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$ , en déduire l'expression et la valeur de l'enthalpie standard de réaction. Cette valeur est-elle compatible avec la réponse précédente ?
  - c. Donner en fonction de la température l'expression de  $\alpha_{eq}$ , taux de transformation de A lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.
  - d. Tracer, pour  $T$  variant de  $250 \text{ K}$  à  $420 \text{ K}$ , les courbes représentant  $\alpha_{eq}$ ,  $\alpha_{\tau_1}$  et  $\alpha_{\tau_2}$  avec  $\tau_1 = 0,1 \text{ s}$  et  $\tau_2 = 1 \text{ s}$   
Commenter le positionnement relatif de ces trois courbes à haute et à basse température.
  - e. Déterminer graphiquement, pour  $\tau_1$  et  $\tau_2$  les températures optimales  $T_1$  et  $T_2$  de marche isotherme.

## B- Etude de la marche adiabatique d'un réacteur discontinu

On considère ici un réacteur fermé entouré d'une enveloppe ne permettant pas de transfert thermique avec l'extérieur

En début d'opération ( $t = 0$ ), seul le réactif A est introduit, on note  $n_{A0}$  la quantité de matière de A introduite (en mole)

### Données :

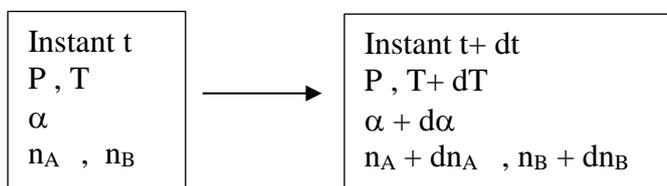
capacités thermique du réacteur :  $C_R = 250 \text{ JK}^{-1}$

Capacités thermiques standard à pression constante  $C_{pA}^\circ = 30 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$   $C_{pB}^\circ = 20 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

4. Prévoir qualitativement les phénomènes observés à l'intérieur du réacteur : évolution de la température et évolution de la composition .

*La suite a pour objectif de modéliser ces évolutions et de tracer l'évolution temporelle de la température en fonction du temps  $T(t)$  .*

Pour cela on considère d'abord une évolution élémentaire entre les instants  $t$  et  $t+dt$ , transformation que l'on peut représenter selon :



5. Donner l'expression de  $d\alpha$  en fonction de  $dt$  .

6. Etablir l'expression de  $dT$  en fonction de  $d\alpha$  ; on pourra procéder par analogie au calcul classique de température finale pour un système lors d'une transformation monobare adiabatique .

7. Proposer alors un code Python permettant de tracer l'évolution temporelle de  $T$  en fonction de  $t$  .

8 .En pratique , une partie de l'énergie thermique libérée par la réaction est dissipée à travers les parois du réacteur ( fuites thermiques) . Le flux thermique associé  $q$  peut s'exprimer , d'après la loi de Newton, selon :

$$\mathbf{q} = \mathbf{U} \mathbf{S} (\mathbf{T}_{\text{ext}} - \mathbf{T})$$

Modifier le code Python précédent pour tenir compte de ces fuites thermiques , tracer sur un même graphe l'évolution de  $T$  en fonction du temps avec et sans fuite thermique . Commenter.

On prendra  $S = 30 \text{ m}^2$  ,  $U = 300 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  .