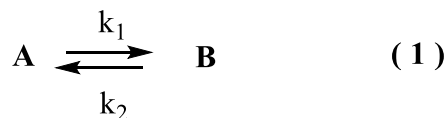


Capacité numérique – Thermo 1

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 :

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

$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 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 α 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 α_τ , taux de transformation de A au bout d'un temps τ passé dans le réacteur. Exprimer α_τ en fonction de k_1 , k_2 et τ .

Il s'agit ici de donner la composition en fonction du temps, en d'autres termes il s'agit d'analyser l'évolution temporelle du système et donc il faut considérer l'aspect cinétique.

La méthode usuelle consiste à établir l'équation différentielle vérifiée par une concentration à partir des 2 expressions de la vitesse (définition et loi de vitesse) et à la résoudre

Ici l'objectif que l'on se fixe est l'équation différentielle vérifiée par le taux de transformation α

On note v la vitesse volumique de la réaction d'isomérisation et x l'avancement de réaction après un temps τ passé dans le réacteur.

On peut dresser le bilan de matière

	A	B
$t = 0$	n_{A0}	
$\tau = t - 0$	$n_{A0} - \xi$	ξ

Par ailleurs la vitesse volumique s'exprime par définition selon

$$v = \frac{1}{V_R} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{soit encore} \quad v = \frac{1}{V_R} \frac{dn_B}{dt} \quad \text{ou} \quad v = -\frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt} \quad \text{et } V_R \text{ étant constant : } v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

En tenant compte des caractéristiques cinétiques :
$$-\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

Enfin on introduit le taux de transformation de A :
$$\alpha = \frac{\xi}{n_{A0}}$$
 et on pose $C_0 = \frac{n_{A0}}{V_R}$

alors $[A] = C_0 (1 - \alpha)$ et $[B] = C_0 \alpha$

On obtient l'équation différentielle vérifiée par α :
$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha) - k_2\alpha \quad \text{ou}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} + (k_1 + k_2)\alpha = k_1$$

La valeur de T étant fixée, les constantes de vitesse ont aussi des valeurs fixées (ce sont des constantes pour le problème étudié) et par conséquent il s'agit d'une équation linéaire du premier ordre avec second membre constant : il est possible de la résoudre analytiquement.

On pose $k = k_1 + k_2$, l'expression générale de α s'écrit : $\alpha = A \exp(-kt) + k_1/k$

La condition aux limites s'écrit $\alpha(t=0) = 0$, d'où finalement

$$\alpha = \frac{k_1}{k} [1 - \exp(-kt)]$$

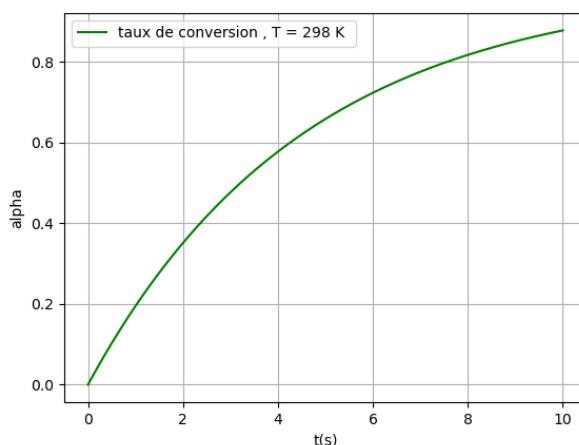
2. Compléter le script Python de façon à tracer l'évolution de α_τ en fonction de τ pour T = 298 K.

Démarche :

- Introduire les constantes données
- Faire calculer les valeurs de k_1 et k_2 à 298 K : pour cela introduire deux fonctions $k_1(T)$ et $k_2(T)$
- Définir la fonction $\alpha(t)$
- Créer le tableau des valeurs des durées τ (abscisses)
- Obtenir le tableau des valeurs de $\alpha(t)$: il est intéressant alors d'utiliser les tableaux numpy de type linspace : on peut leur appliquer des fonctions et la valeur renvoyée est un tableau numpy.

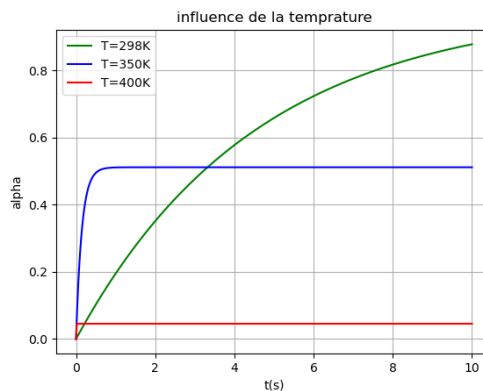
$X = \text{np.linspace}(0, 10, 500)$: tableau contenant 500 valeurs de t régulièrement espacées entre 0 et 10s

$Y = \alpha(X)$: tableau contenant les valeurs de α pour les 500 valeurs de t



3. On s'intéresse ici à l'influence de la température .

a. Tracer sur le graphe précédant l'évolution de α_τ en fonction de τ pour $T = 350\text{ K}$ et $T = 400\text{ K}$. En déduire si la réaction est endo ou exothermique .

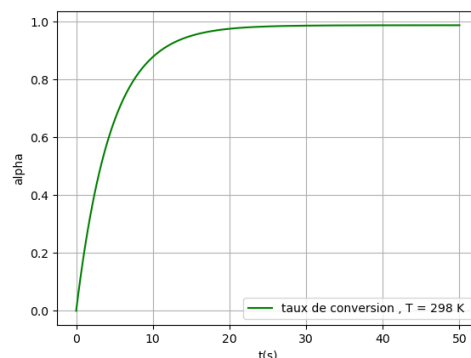


Pour une même durée passée dans le réacteur (soit à t fixé) , on observe que le taux de transformation diminue lorsque T augmente . Autrement dit la réaction est défavorisée par une élévation de température :

La réaction est exothermique

Remarque : on observe aussi pour $T = 350\text{ K}$ et 400 K , une asymptote horizontale . Cette asymptote traduit que le système a atteint son état d'équilibre .

Pour $T = 298\text{ K}$, l'état d'équilibre peut aussi être atteint mais au-delà des 10 s : il suffit de modifier les valeurs d'abscisse pour s'en rendre compte .



On notera que la durée de réaction nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'autant plus faible que la température est élevée .

b. Exprimer la constante d'équilibre K° 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 ?

La constante d'équilibre caractérise le système chimique dans son état d'équilibre défini comme l'état à partir duquel il n'y a plus d'évolution , ce qui mathématiquement se traduit par

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{eq} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{eq} = 0$$

On en déduit $k_1[A]_{eq} - k_2[B]_{eq} = 0$ ou $K^\circ = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2}$

La relation entre la constante d'équilibre et l'enthalpie standard de réaction n'est autre que la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$.

Ainsi $\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT}$, et d'après la relation d'Arrhénius rappelée en début d'énoncé

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

En conclusion : $\Delta_r H^\circ = E_{a1} - E_{a2}$

A.N. $\Delta_r H^\circ = 46,4 - 118,4 = -72 \text{ kJ mol}^{-1}$

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

c. Donner en fonction de la température l'expression de α_{eq} , taux de transformation de A lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Il suffit d'appliquer la LAM en introduisant le taux de transformation :

$$K^\circ = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{C_0 \alpha_{eq}}{C_0(1 - \alpha_{eq})}$$

D'où :

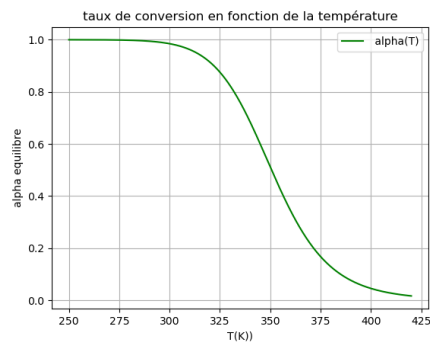
$$\alpha_{eq} = \frac{K^\circ}{1 + K^\circ} = \frac{\frac{k_1}{k_2}}{1 + \frac{k_1}{k_2}} = \frac{k_1}{k_2 + k_1} \quad \boxed{\alpha_{eq} = \frac{k_1}{k}}$$

d. Tracer, pour T variant de 250 K à 420 K les courbes représentant α_{eq} , α_{τ_1} et α_{τ_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.

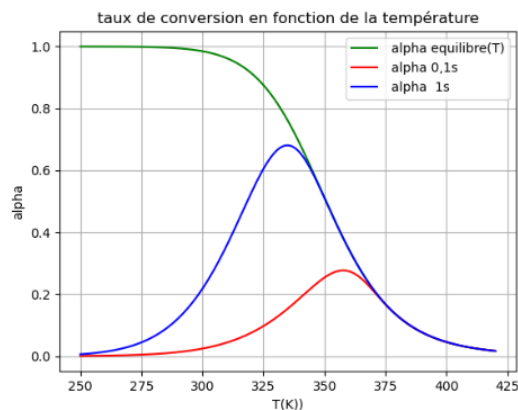
S'approprier – Analyser :

Variable (abscisse) : température \Rightarrow Tableau linspace pour T : $T = \text{np.linspace}(250, 420, 500)$

Les fonctions $k_1(T)$, $k_2(T)$ et $k(T)$ ayant déjà été définies, il est facile de définir la fonction α_{eq} pour avoir les valeurs de α_{eq} pour chacune des températures.



Tracé de α_{τ_1} et α_{τ_2} : **attention**, la durée τ est ici fixée, c'est la température qui varie ...

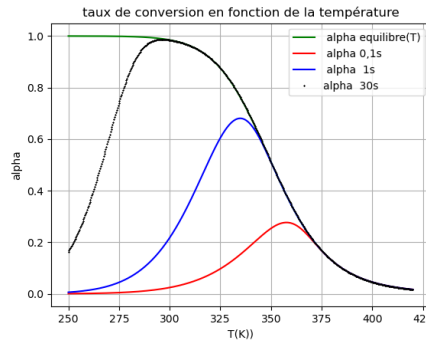


A basse température : le taux de transformation après 0,1 s ou 1s reste très inférieur au taux à l'équilibre.

Le taux de transformation est élevé mais il faudra rallonger la durée de réaction pour l'atteindre .

A haute température , le taux de conversion à l'équilibre est plus faible mais il est atteint très vite
 Pour $T = 350 \text{ K}$, il est atteint en 1 s et il est de l'ordre de 50 %
 Pour $T = 375 \text{ K}$ il est atteint en 0,1 s mais il est inférieur à 20 %

En conclusion pour atteindre un taux de 95 % par exemple , il faut fixer la température à 310 K et rallonger la durée de réaction à 30 s .



e. Déterminer graphiquement, pour τ_1 et τ_2 les températures optimales T_1 et T_2 de marche isotherme.

Les températures optimales sont celles pour lesquelles le taux de transformation est maximal :

Pour $\tau_1 = 0,1 \text{ s}$ $T_{\text{optimale}} = 365 \text{ K}$ Pour $\tau_2 = 1 \text{ s}$ $T_{\text{optimale}} = 340 \text{ K}$

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

On considère ici un réacteur fermé entouré d'une enveloppe adiathermane .

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 considèrera que la température à l'entrée du réacteur est 298 K .

Données :

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

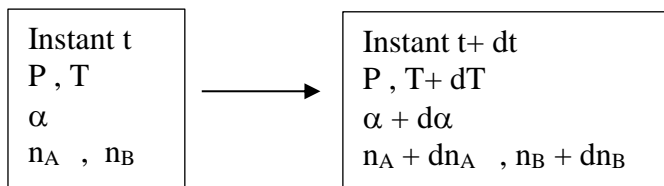
Capacités thermiques standard à pression constante $C_{pA}^\circ = 30 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $C_{pB}^\circ = 20 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

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

Lorsque la réaction se produit , elle libère de la chaleur et donc la température du milieu augmente ...ce qui contribue à défavoriser la réaction ...

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 .

Cette expression est celle obtenue par l'étude cinétique :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha) - k_2\alpha \quad \text{sans oublier que } k_1 \text{ et } k_2 \text{ dépendent de la température}$$

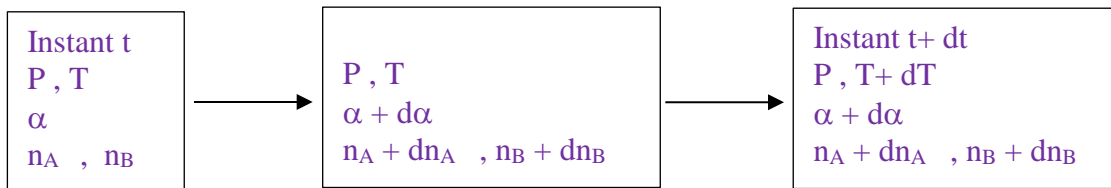
$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T)(1 - \alpha) - k_2(T)\alpha = k_1(T) - k(T)\alpha$$

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.

On considère comme système le réacteur et son contenu ;

Pour le réacteur : $dH_R = \delta Q = C_R dT$

Pour le contenu, d'après le premier principe $dH_{\text{contenu}} = \delta Q$ et la variation de H est indépendante du chemin suivi ; par analogie à ce qui a été vu en TD, TP, on considère le chemin fictif



Avec $n_A = n_{A0} - \xi(t) = n_{A0}(1 - \alpha(t))$; $dn_A = -n_{A0}d\alpha = -d\xi$ et $dn_B = n_{A0}d\alpha = +d\xi$

Alors $dH_{\text{contenu}} = \Delta_r H^\circ(T) d\xi + [(n_A + dn_A)C_{pA} + (n_B + dn_B)C_{pB}] dT$

Ou $dH_{\text{contenu}} = -\Delta_r H^\circ(T) n_{A0}d\alpha + [n_{A0}(1 - \alpha)C_{pA} + n_{A0}(\alpha + d\alpha)C_{pB}] dT$

Globalement pour le système (réacteur + contenu)

$$dH = dH_R + dH_{\text{contenu}}$$

$$dH = \Delta_r H^\circ(T) n_{A0}d\alpha + n_{A0}[(1 - \alpha)C_{pA} + (\alpha + d\alpha)C_{pB}] dT + C_R dT$$

En fonctionnement adiabatique $dH = 0$:

$$\Delta_r H^\circ(T) n_{A0}d\alpha + n_{A0}[(1 - \alpha)C_{pA} + (\alpha + d\alpha)C_{pB}] dT + C_R dT = 0$$

En négligeant les infiniment petits d'ordre 2 ($d\alpha dT$) :

$$\Delta_r H^\circ(T) n_{A0}d\alpha + n_{A0}[(1 - \alpha)C_{pA} + \alpha C_{pB}] dT + C_R dT = 0$$

Ou

$$dT = -\frac{\Delta_r H^\circ(T) n_{A0}}{n_{A0}(1 - \alpha)C_{pA} + n_{A0}\alpha C_{pB} + C_R} d\alpha$$

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

S'appropriier - Analyser .

Les grandeurs α et T dépendent du temps t : $\alpha(t)$ et $T(t)$

Ces grandeurs vérifient les relations établies ci-dessus ; ces relations constituent **les équations différentielles couplées** par les deux grandeurs .

⇒ **le problème ici est donc de résoudre un système d'équations différentielles couplées**

On peut utiliser la fonction « odeint » mais en l'appliquant à un vecteur :

$$G = \begin{pmatrix} \alpha \\ T \end{pmatrix} ; \alpha = G[0] \quad \text{et} \quad T = G[1]$$

► La variable d'intégration est ici le temps : $G(t)$

Réaliser :

Créer un tableau linspace pour les valeurs de t
Définir la fonction F nécessaire à odeint

$$F(G) = \frac{dG}{dt} = \begin{pmatrix} \frac{d\alpha}{dt} \\ \frac{dT}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1(T) - k(T) * \alpha \\ -\frac{\Delta_r H^\circ(T) n_{A0}}{n_{A0}(1-\alpha)C_{pA} + n_{A0}\alpha C_{pA} + C_R} (k_1(T) - k(T) * \alpha) \end{pmatrix}$$

La fonction « odeint » renverra également un vecteur

Sol = odeint (F, [conditions initiales], t)

ALPHA = sol[:,0] tableau contenant les valeurs de α en fonction du temps

TEMP = sol[:,1] tableau contenant les valeurs de T en fonction du temps

def C(x):

expression du dénominateur pour alléger les écritures

return ((1-x)*CpA+x*CpB+CR)

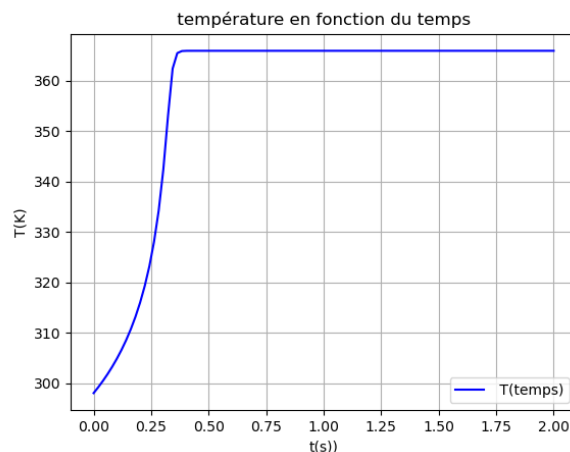
def F2(G,t):

ALPHA,TEMP = G[0],G[1]

return (k1(TEMP)-k(TEMP)*ALPHA,72000*(k1(TEMP)-k(TEMP)*ALPHA)/C(ALPHA))

sol2=odeint (F2,[0,298],tadia)

La courbe obtenue est la suivante :



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

A partir du raisonnement de la question 6 , on a globalement

$$\delta Q = \Delta_r H^\circ (T) n_{A0} d\alpha + n_{A0} [(1-\alpha) C_{pA} + (\alpha + d\alpha) C_{pB}] dT + C_R dT$$

δQ représentant l'énergie thermique transférée avec l'extérieur pendant dt ; les « fuites thermiques » représentent précisément ce transfert 'énergie thermique .

Ainsi , si elles sont prises en compte :

$$\delta Q = q dt = \Delta_r H^\circ (T) n_{A0} d\alpha + n_{A0} [(1-\alpha) C_{pA} + (\alpha + d\alpha) C_{pB}] dT + C_R dT$$

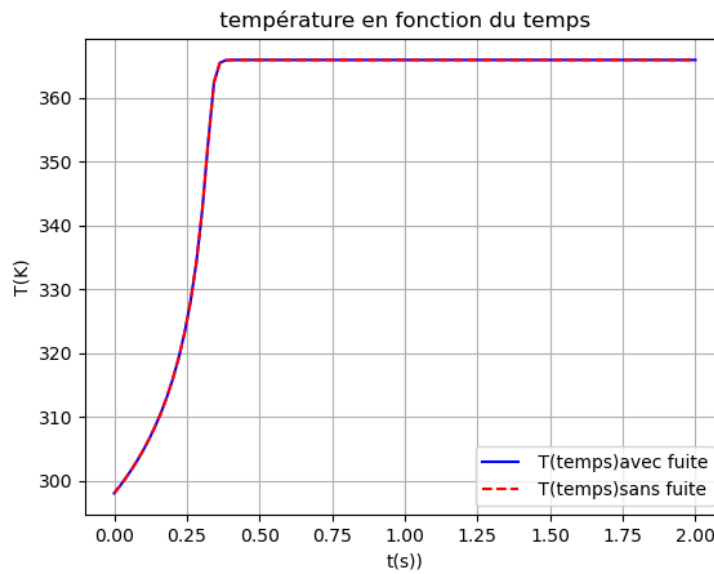
$$\text{Soit } U S (T_{\text{ext}} - T) dt = \Delta_r H^\circ (T) n_{A0} d\alpha + n_{A0} [(1-\alpha) C_{pA} + (\alpha) C_{pB}] dT + C_R dT$$

Et ainsi

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\Delta_r H^\circ(T) n_{A0} + US(T_{\text{ext}} - T)}{n_{A0}(1-\alpha)C_{pA} + n_{A0}\alpha C_{pA} + C_R} \frac{d\alpha}{dt}$$

Il suffit donc de modifier l'expression de dT dans le code précédent .

On obtient :



Pour la syst-me considéré , il apparait que les fuites thermiques sont négligeables .