

TP C2 : Estimation de grandeurs thermodynamiques et cinétiques de réaction chimique : la vérification par modélisation numérique

Par souci pédagogique, on sépare souvent l'aspect thermodynamique de l'aspect cinétique lors de l'étude quantitative de réactions chimiques. Dans votre formation, vous avez abordé la modélisation cinétique des réactions avec ordre (0, 1 ou 2 seulement) en PTSI et vous venez d'aborder la modélisation thermodynamique des transformations physico-chimiques en seconde année PT.

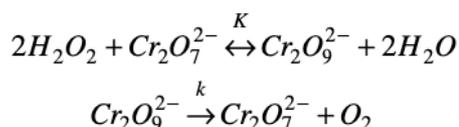
Dans cette séance, l'objet de notre modélisation est issu d'un article paru en 2005 dans la revue « Récents Progrès en Génie des Procédés » (joint en annexe). Il s'agit de la réaction de décomposition de la molécule de peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse en présence du dichromate de potassium agissant comme catalyseur. Si l'objectif de l'article est la recherche (par expériences et simulations) de conditions de stabilité relativement à l'emballement thermique, le vôtre consistera seulement à confirmer la cohérence de leurs courbes d'évolution de la température dans le réacteur par un script python utilisant les modèles numériques des équations différentielles d'évolution (couplage des avancements thermique et chimique) avec les coefficients numériques qu'ils ont pu déterminer. Il s'agit donc d'un simple travail de vérification.

I. Le modèle

A. Le schéma réactionnel

Si l'équation bilan de la transformation se résume en : $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

un modèle de processus réactionnel en présence de dichromate de potassium semblant régir les observations cinétiques est le suivant :



dans lequel la seconde étape réactionnelle serait l'étape cinétiquement déterminante (limitant la vitesse) de telle façon que l'on puisse envisager l'équilibre précédent quasiment vérifié à chaque instant t (alors que l'ensemble de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène avance à la vitesse de la seconde étape)

Si on note r (rate) la vitesse spécifique (volumique) de réaction, ce schéma réactionnel aboutit à la loi cinétique suivante :

$$r = k \frac{K[H_2O_2]^2 [Cr_2O_7^{2-}]_0}{1 + K[H_2O_2]^2}$$

L'expression numérique de la constante de vitesse k retenue par les auteurs sera : $k = 2,53 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{6920}{T}\right) \text{ s}^{-1}$

Evaluer l'énergie d'activation de cette étape de reconstitution du dichromate.

L'expression numérique de la constante d'équilibre K(T) entre les couples redox du peroxyde et du dichromate retenue par les auteurs sera : $K = \exp\left(\frac{2776}{T} - 5,19\right) \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$

En déduire le $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction dans l'approximation d'Ellingham.

Pourquoi les auteurs donnent-ils une valeur différente pour le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de décomposition du peroxyde ? $\Delta_r H$ moyen de $-94,6 \text{ kJ}$ par mole de H_2O_2 .

B. Les équations d'évolution thermique et chimique

L'évolution de la température dans le réacteur lors d'une réaction exothermique (suffisamment lente pour que l'équilibre thermique intérieur soit vérifié à tout instant) obéit à un processus que l'on peut interpréter pas à pas.

La réaction chimique commence à la température initiale $T=T_i$ et l'avancement est nul.

Un avancement infinitésimal $d\xi$ est effectué à cette température provoquant une augmentation de température dT (exprimable à partir du $\Delta_r H^\circ$ (supposé indépendant de T ici) et des fuites thermiques (modélisées par une conductance thermique $G (=1/R_{th})$ (notée UA dans l'article (coefficient de transfert global))

L'avancement pourrait également avoir modifié la capacité thermique de l'ensemble (réacteur + mélange réactionnel à l'instant t). **Dans notre cas, on néglige cette variation** et on notera C_{pTOT} la capacité thermique à pression constante de l'ensemble : $m_{réactif} C_{p_{réactif}} + m_{réacteur} C_{p_{réacteur}}$

On notera $V (=0,5 \text{ litres})$ le volume réactionnel assimilé à de l'eau de $c_p = 4,18 \text{ J/g/K}$ et on gardera la notation $\gamma (=0,085)$ pour le rapport des capacités calorifiques de l'article :

$$\gamma = \frac{m_{réacteur} C_{p_{réacteur}}}{m_{réactif} C_{p_{réactif}}}$$

Écrire l'expression de C_{pTOT} en fonction de la masse d'eau (associée à V)

Montrer que :
$$dT = \frac{-d\xi \cdot \Delta_r H^\circ + G \cdot (T_{ext} - T) \cdot dt}{C_{pTOT}}$$

Cette augmentation de température va modifier les valeurs des constantes $k(T)$ et $K(T)$ permettant d'exprimer le nouvel avancement infinitésimal par la loi cinétique.

On notera n_0 la quantité initiale de peroxyde.

Montrer que :
$$d\xi = k(T) \cdot V \cdot \frac{K(T) \cdot \left[\frac{n_0 - \xi}{V} \right]^2 \cdot C_{dichro}}{1 + K(T) \cdot \left[\frac{n_0 - \xi}{V} \right]^2} \cdot dt$$

II. Le code python

L'objectif est de vérifier quantitativement les courbes proposées dans l'article :

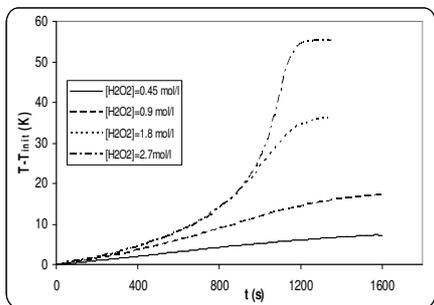


Figure 2 : Effet de la variation de la concentration du peroxyde d'hydrogène $T_{ini} = 291 \text{ K}$; $[Cr_2O_7]_0 = 0,003 \text{ M}$

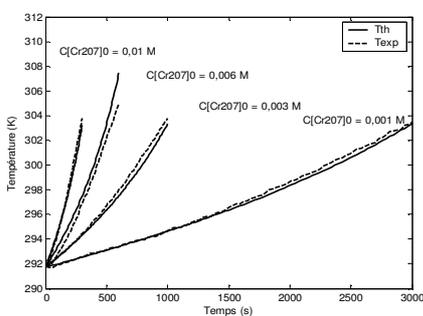


Figure 3-1 : Comparaison du modèle proposé avec l'expérience : identification sur le début des courbes

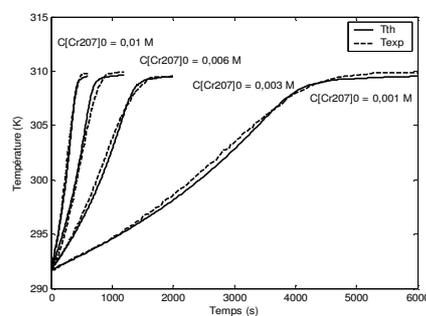


Figure 3-2 Comparaison du modèle proposé avec l'expérience : identification globale

Selon vos compétences en programmation, vous pouvez soit :

- Écrire le programme entièrement
- Utiliser la page de code à compléter TPC2acompleter.py

III. Exemples de résultats graphiques de simulation

Avec fuites thermiques

Sans fuites thermiques

