

Évolution de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique

Capacité numérique : 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.

Les données utilisées dans cette proposition sont issues de l'article *Kinetic Modeling of the Hydrolysis of Acetic Anhydride at Higher Temperatures using Adiabatic Batch Reactor (Thermos-Flask)*, Asiedu et al., *J Chem Eng Process Technol* 2013, 4:8.

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



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

- Le réacteur est considéré parfaitement calorifugé, donc la transformation est **adiabatique**
- Les **quantités** de matière **initiales** sont 1 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 .
- L'**enthalpie libre** de réaction est considérée **indépendante de T** dans le cadre du programme.
- Le **volume du système** est considéré égal à 275 mL et **constant**, calcul réalisé en négligeant toute variation de volume lors du mélange et lors de la variation de température.

Espèce chimique	Masse molaire (g.mol^{-1})	Masse volumique à 25°C (g.mL^{-1})
Eau	75,4	1,00
Anhydride acétique	189,7	1,08
Acide acétique	119,3	1,05

- La **capacité thermique** du système est ici estimée en l'assimilant à celle du milieu réactionnel en début de transformation. La capacité thermique du réacteur est négligée. La capacité thermique du système est considérée indépendante de l'avancement de la réaction et de la température.

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

Résolution

On utilise ici la méthode d'Euler afin d'estimer l'évolution de l'avancement ξ et de la température T lorsque le temps varie de dt . Le pas dt est choisi en fonction de la cinétique de la réaction. Ici, à 305 K, le temps de demi-réaction est d'environ 20 minutes : on choisit un pas de 0,01 minute.

Aspect cinétique

La constante de vitesse k suit une loi d'Arrhenius de la forme $k(T) = 1,68 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{6078,7}{T}\right) \text{ min}^{-1}$

D'après la loi de vitesse de la réaction, $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k(T)c(t)$.

Donc pour une variation dt , $d\xi = k(T)c(t)Vdt$

On peut alors calculer la nouvelle concentration en anhydride au temps $t+dt$.

Aspect thermodynamique

Dans le réacteur adiabatique, le premier principe donne : $\Delta_r H^\circ \cdot d\xi + C_p \cdot dT = 0$.

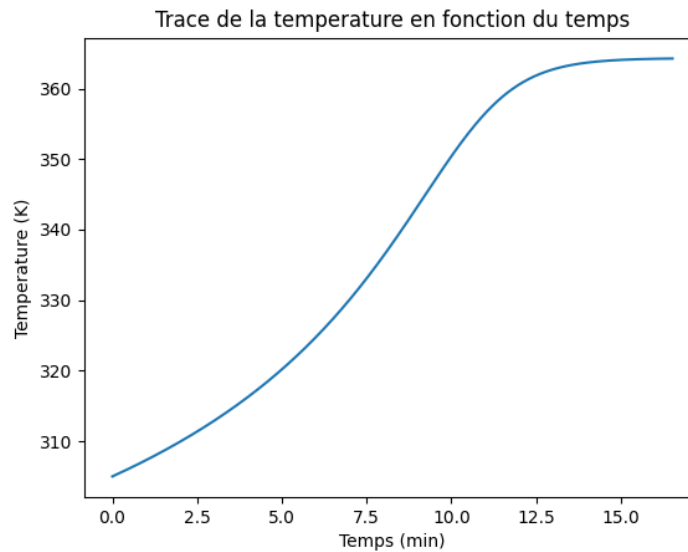
Donc pour une variation $d\xi$, la température varie de $dT = -\frac{\Delta_r H^\circ \cdot d\xi}{C_p}$

On peut ainsi calculer la nouvelle température au temps $t+dt$.

Ce calcul est répété jusqu'à ce que 99,9 % de l'anhydride soit hydrolysé.

On trace ensuite la température dans le réacteur en fonction du temps.

Pour une température initiale de 305 K, la courbe obtenue est la suivante :



Ce tracé correspond bien à la courbe modélisée dans l'article, où elle y est comparée à la courbe expérimentale qui montre une baisse progressive de la température à partir de $t = 15$ minutes, due aux transferts thermiques à travers les parois du réacteur.