



BLAISE PASCAL  
PT 2023-2024

DM 4 – à rendre lundi 9 octobre

Correction

# Enthalpie de réaction

## Suivi thermique d'une transformation chimique adiabatique

### A - Mise en équation

En préambule, commençons par construire le tableau d'avancement de la réaction.

	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	=	2	$\text{CH}_3\text{COOH}$
initial	$n_A$		$n_{\text{H}_2\text{O}}$			0
quelconque	$n_A - \xi$		$n_{\text{H}_2\text{O}} - \xi$			$2\xi$

- 1 En tenant compte du bilan de matière, et sans oublier la capacité thermique du réacteur,

$$C_{\text{tot}}(\xi) = C_{\text{réac}} + (n_A - \xi) C_{\text{m}}^{\circ}(A) + (n_{\text{H}_2\text{O}} - \xi) C_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2\xi C_{\text{m}}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}).$$

- 2 Par définition de la vitesse de réaction,

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k[A] \quad \text{soit} \quad \frac{d\xi}{dt} = k[A]V.$$

On reconnaît alors la quantité de matière du réactif  $A$  à l'instant  $t$ , relié à l'avancement de la réaction par

$$[A]V = n_A - \xi.$$

On aboutit ainsi au résultat voulu,

$$d\xi = k(T) (n_A - \xi) dt.$$

- 3 Procédons à un bilan d'enthalpie infinitésimal entre  $t$  et  $t + dt$ . Pendant cette durée, on suppose qu'ont lieu successivement un avancement infinitésimal  $d\xi$  de la réaction isotherme à la température  $T(t)$ , puis un échauffement du milieu réactionnel de  $dT$ . Le réacteur étant supposé parfaitement calorifugé,

$$dH \underset{\substack{\uparrow \\ \text{1er P transf}}}{=} 0 \underset{\substack{\uparrow \\ \text{transf}}}{=} d\xi \Delta_r H^{\circ} + C_{\text{tot}} \underbrace{(T(t+dt) - T(t))}_{=dT}$$

d'où on déduit

$$dT = -\frac{\Delta_r H^{\circ}}{C_{\text{tot}}} d\xi.$$

### B - Résolution numérique

Voir ci-dessous. Les lignes de code présentes sur le Notebook Capytale fourni ne sont pas reproduites ... mais elles sont évidemment indispensables !

```
1 def dxi(T, xi):
2     k = k0 * np.exp(-Ea/(R*T))
3     return k * (n_A - xi) * dt
4
5 def dT(T, xi):
6     Ctot = Créac + (n_A - xi)*c_A + (n_H2O - xi)*c_H2O + 2*xi*c_CH3COOH
7     return -DrzH/Ctot * dxi(T, xi)
8
9 lst_t = [n*dt for n in range(Npts)]
```

```

10 lst_T = [None for n in range(Npts)]
11 lst_xi = [None for n in range(Npts)]

13 lst_T[0] = T0
14 lst_xi[0] = 0

16 for n in range(Npts-1):
17     lst_T[n+1] = lst_T[n] + dT(lst_T[n], lst_xi[n])
18     lst_xi[n+1] = lst_xi[n] + dxi(lst_T[n], lst_xi[n])

20 plt.figure()
21 plt.plot(lst_t, lst_T, 'r')
22 plt.xlabel('t (min)')
23 plt.ylabel('T (K)')
24 plt.show()

```

Ce code permet de produire la figure 1.

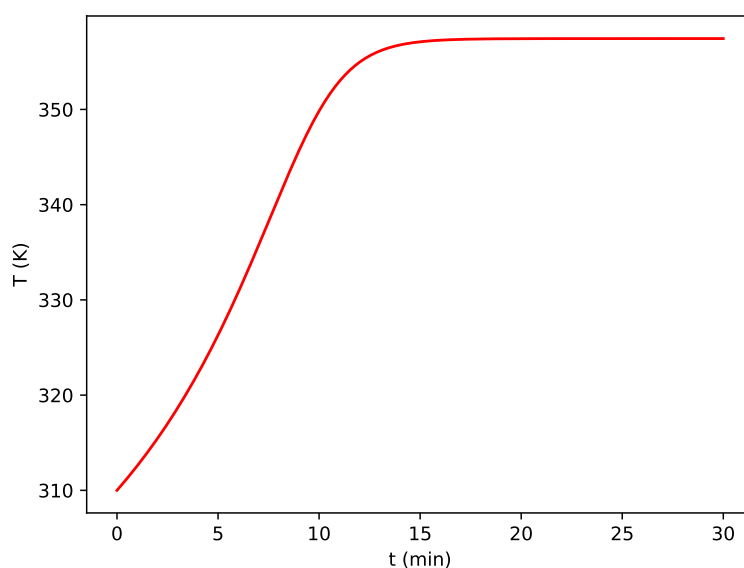


Figure 1 – Évolution de la température dans le réacteur.

### C - Température maximale dans le réacteur

7 Par définition,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ$$

avec  $H_{m,i}^\circ$  l'enthalpie molaire standard du constituant  $i$  et  $\nu_i$  son nombre stœchiométrique algébrique. En dérivant par rapport à la température,

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dH_{m,i}^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ$$

ce qui donne bien, pour la réaction considérée,

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = 2 C_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - C_m^\circ(A) - C_m^\circ(\text{H}_2\text{O}).$$

Les capacités thermiques étant indépendantes de la température, l'intégration est immédiate et donne

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + [2 C_m^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - C_m^\circ(A) - C_m^\circ(\text{H}_2\text{O})] (T - T_0).$$

8 Il suffit simplement de modifier légèrement la fonction  $dT$  :

```
1  def dT(T,xi):
2      DrzH_T = DrzH + (2*c_CH3COOH - c_A - c_H2O)*(T-T0)
3      Ctot = Créac + (n_A - xi)*c_A + (n_H2O - xi)*c_H2O + 2*xi*c_CH3COOH
4      return -DrzH_T/Ctot * dxi(T,xi)
```