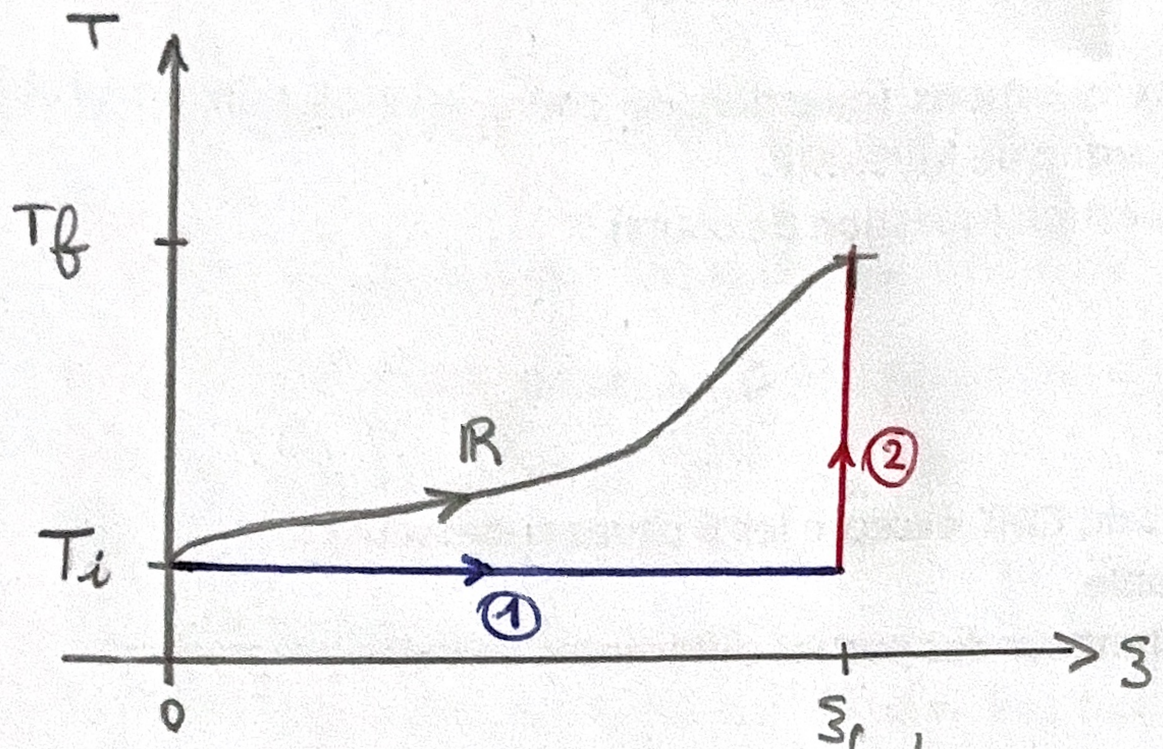
C.3. Transfo monobare et adiabatique - Température de flamme



$\xi_f = \xi_{max}$ car réacts considérées totales

Ex 5 Combustion du monoxyde de carbone

a) • $\Delta_r H^\circ = -565\,kJ.mol^{-1} < 0 \Leftrightarrow$ réac° exothermique

• combustion suffisamm^t rapide → transfo adiabatique

variat° d'enthalpie associée à la réaction chimique va conduire à une ↗° de T.

b) • Cdt° stoechiométriques :

si les réactifs sont présents à l'Ei ds les cdt° stoechiométriques

si la réac° est totale

alors à l'EF, il ne reste aucun réactif.

Appl° au cas étudié :

	$2\,CO_{(g)} + O_{2(g)} = 2CO_{2(g)}$		
Ei	$2n$	n_0	0
EF	$2n-2\xi_f$	$n_0-\xi_f$	$2\xi_f$

à l'EF, il ne reste aucun réactif $\Leftrightarrow \begin{cases} 2n-2\xi_f=0 \Leftrightarrow \xi_f = n \\ n_0-\xi_f=0 \Leftrightarrow n_0=\xi_f \end{cases}$ ainsi $\underline{\underline{n_0 = n}}$

• Détermination de la T de flamme

syst = syst physico-chimique constitué initialem^t de $2n\,CO_{(g)} + n\,O_{2(g)}$

↳ fermé et macroscopiquement au repos

qui subit une réac° chimique totale monobare avec éq. méca à l'Ei et l'EF

et supposée adiabatique.

Ei	EF
$T_0 = 298K$	$T_f = ?$
$\xi(t=0) = 0$	$\xi_f = n$

1er pe : $\Delta H = Q + W'$

$Q = 0$ (adiab.)

W' : travaux autres que ceux des forces pressantes $= 0$ ici.

$\Leftrightarrow \Delta H = 0.$

H est une fe d'état ⇒ on va considérer un chemin fictif

Ei	A (état fictif)	EF
$T_0 = 298\,K$	$T_0 = 298\,K$	$T_f = ?$
$\xi(t=0) = 0$	$\xi_f = n$	$\xi_f = n$
↳ $n(CO)_0 = 2n$	↳ $n(CO)_f = 0$	↳ $n(CO)_f = 0$
$n(O_2)_0 = n$	$n(O_2)_f = 0$	$n(O_2)_f = 0$
$n(CO_2)_0 = 0$	$n(CO_2)_f = 2n$	$n(CO_2)_f = 2n$

① : réaction chimique isotherme

② : variat° de T du syst.

On détermine ΔH_1 et ΔH_2 et on a $\underbrace{\Delta H}_{=0 \text{ d'ap. le 1er pe}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$ car H fe d'état

$$\Delta H_1 = \xi_f \cdot \Delta_r H^\circ = n \cdot \Delta_\Lambda H^\circ$$

↑ réac° chimique isoT

$$\Delta H_2 = n(CO_{2(g)})_f \cdot C^\circ_{p,m\,CO_2} \cdot (T_f - T_0) = 2n\, C^\circ_{p,m\,CO_2} \cdot (T_f - T_0)$$

↓ 2e loi de Joule pour $CO_{2(g)}$ assimilé à un GP.

ainsi $n\,\Delta_r H^\circ + 2n\, C^\circ_{p,m}\,(T_f - T_0) = 0$

$$\Leftrightarrow T_f = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{2\, C^\circ_{p,m\,CO_2}}$$

AN: $T_f = 7{,}36.10^3$ K.

(température très élevée suite à une combuste supposée adiabatique)

c). Détn de la température de flamme T'_f pour une autre compositn initiale

	$2\,CO_{(g)}$	+	$O_{2(g)}$	=	$2CO_{2(g)}$	‖	$N_{2(g)}$
Ei	$2n$		$2n$		0		$8n$
EF	$2n - 2\xi_f = 0$ ⇔ $\xi_f = n$		$2n - \xi_f = n$		$2\xi_f = 2n$		$8n$

→ spectateurs de la réac° présent ds l'air

80% $N_{2(g)}$ 20% $O_{2(g)}$

↔ $n(N_{2(g)}) = 4 \cdot n(O_{2(g)})_0$

$= 4 \times 2n$

$= 8n$

Syst : syst physico-chimique constitué à l'Ei de $2n\,CO_{(g)} + 2n\,O_{2(g)} + 8n\,N_{2(g)}$

↳ fermé et macrosc au repos

qui subit une réac° chimique totale monobare avec Eq. méca à l'Ei et à l'Ef

et supposée adiabatique

1er pe : $\Delta H = \underbrace{Q}_{=0} + \underbrace{W'}_{=0}$ ⇔ $\Delta H = 0$.

H est une fe d'état → on considère un chemin fictif.

Ei	A (état fictif)	EF
$T_0 = 298$K	$T_0 = 298$K	$T_f' = ?$
$\xi(t=0) = 0$	$\xi_f = n$	
↳ $n(CO)_0 = 2n$	↳ $n(CO)_f = 0$	→ idem.
$n(O_2)_0 = 2n$	$n(O_2)_f = n$	
$n(N_2)_0 = 8n$	$n(N_2)_f = 8n$	
$n(CO_2)_0 = 0$	$n(CO_2)_f = 2n$	

① Ei → A : réac° chimique isotherme → ΔH_1

② A → EF : variat° de T du syst. → ΔH_2

H étant une fe d'état $\underbrace{\Delta H}_{=0 \text{ d'ap. 1er pe}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

avec $\Delta H_1 = \xi_f \cdot \Delta_r H^\circ = n \cdot \Delta_r H^\circ$

↑ réac° chimique totale

$\Delta H_2 = n \cdot C_{p,m,O_2}^\circ \cdot (T_f' - T_0) + 8n \cdot C_{p,m,N_2}^\circ \cdot (T_f' - T_0) + 2n \cdot C_{p,m,CO_2}^\circ \cdot (T_f' - T_0)$.

↓ 2e loi de Joule pour $O_{2(g)}$, $N_{2(g)}$ et $CO_{2(s)}$ assimilés à des GP.

d'où $n \cdot \Delta_r H^\circ + n \cdot (T_f' - T_0) \left[C_{p,m,O_2}^\circ + 8 C_{p,m,N_2}^\circ + 2 C_{p,m,CO_2}^\circ \right] = 0$

$$\Leftrightarrow \quad T_f' = T_0 - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_{p,m,O_2}^\circ + 8 C_{p,m,N_2}^\circ + 2 C_{p,m,CO_2}^\circ}$$

AN : $T_f' = 1{,}94 \cdot 10^3 \text{ K}$

$< T_f$

cette température reste élevée mais inférieure à la précédente car à l'EF le syst contient ⊕ de gaz qui substituent donc une variat° de T ⊕ faible -

Rq : on a $C_{p,m,CO}^\circ \simeq C_{p,m,O_2}^\circ \simeq C_{p,m,N_2}^\circ$ cf 1e année $C_{p,\text{GP diatomique}} = \overline{C_{v,\text{GP diat.}}} + nR = \frac{5}{2}nR + nR = \frac{7}{2}nR$

$\rightarrow C_{p,m,\text{diat}} = \frac{7}{2} \cdot R \simeq 29 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

$\simeq C_{p,i,m}^\circ$ $CO ; O_2 ; N_2$.

C.4. Prise en compte des aspects cinétiques

Suivi thermique d'une transfo. chimique adiabatique – Simulat° numérique

$$\alpha A + \beta B \longrightarrow \gamma C + \delta D.$$

loi de vitesse : $v = k [A]^{p_1} . [B]^{p_2}$ — ordres partiels

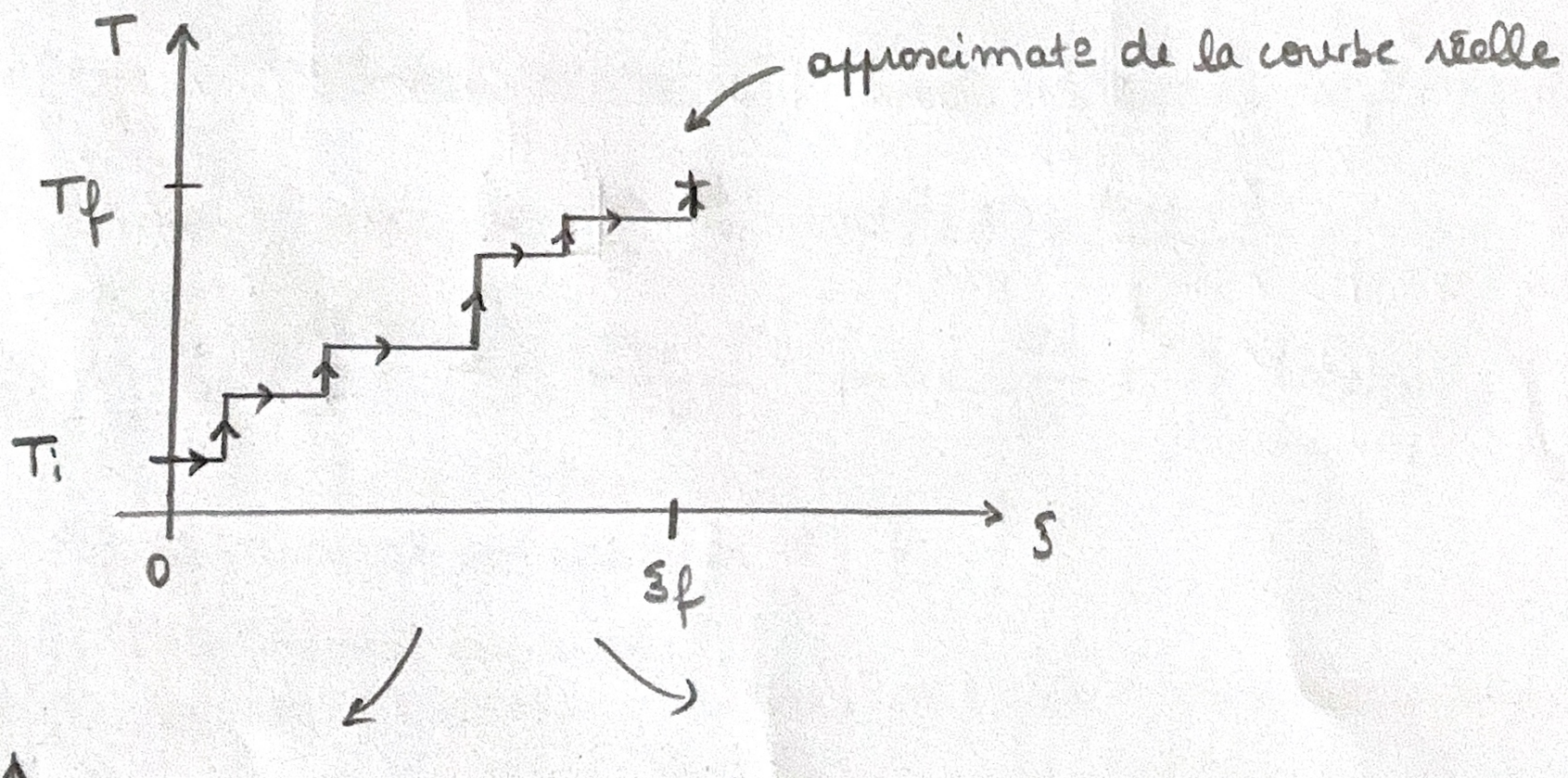
- v : vitesse de réac° en $mol.L^{-1}.s^{-1}$
- k : cste de vitesse

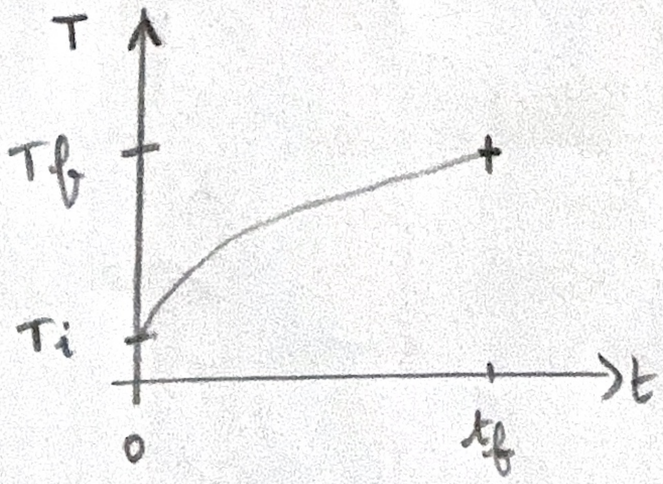
loi d'Arrhénius : $k = K_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

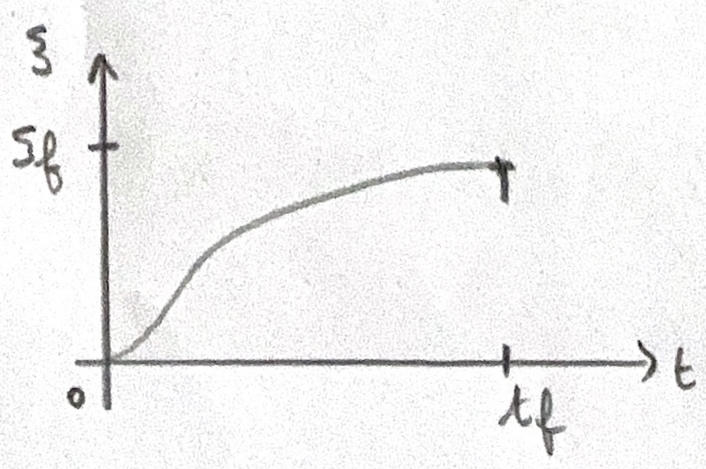
- k : cste de vitesse
- K_A : facteur pré-exponentiel
- E_A : énergie d'activation en $J.mol^{-1}$
- R : cste des GP en $J.mol^{-1}.K^{-1}$
- T : température en K.

Lorsque la réac°. a lieu : $\xi \uparrow \Rightarrow$ variat° d'enthalpie $\Rightarrow$ variat° de $T \Rightarrow$ variat° de k

influence sur ξ ← influence sur $v = \frac{1}{V} . \frac{d\xi}{dt}$







§ C.4.

Ex6. Hydrolyse de l'anhydride acétique

1). $A + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3COOH$.

$v = k_{vrai} [A]^{p_1} . [H_2O]^{p_2}$

H_2O en large excès $\Rightarrow$ $[H_2O](t) \simeq [H_2O]_0$

on pose $k_{app} = k_{vrai} [H_2O]_0^{p_2}$

$\Rightarrow v = \underbrace{k_{app}}_{\text{noté } k \text{ dans la suite}} . [A]^{p_1}$ avec $p_1 = 1$ (ordre 1 par / à A).

$\Rightarrow v = k . [A]$.

2). loi d'Arrhénius : $k = k_A \exp(-\frac{E_A}{RT})$.

3)

	A	+ H_2O	=	2 CH_3COOH
Ei	n_{A0}	n_{B0}		0
à t	$n_{A0} - \xi$	$n_{B0} - \xi$		2ξ

$\rightarrow$ syst à t = {réacteur + $(n_{A0} - \xi)$ de A + $(n_{B0} - \xi)$ de H_2O + 2ξ de CH_3COOH}

$\Rightarrow C_{tot}(\xi) = C_{réac} + (n_{A0} - \xi) . C_m^\circ(A) + (n_{B0} - \xi) . C_m^\circ(H_2O) + 2\xi . C_m^\circ(CH_3COOH)$.

4). $v = k . [A]$ avec $v = \frac{1}{V} . \frac{d\xi}{dt}$ et $[A] = \frac{n_{A0} - \xi}{V}$

$\Leftrightarrow \frac{1}{V} . \frac{d\xi}{dt} = k . \frac{n_{A0} - \xi}{V} \Leftrightarrow \frac{d\xi}{dt} = k . (n_{A0} - \xi)$

5) syst = { réacteur et son contenu à t }

↳ fermé, macrot au repos
qui subit une réac° chimique entre t et t+dt monobare avec éq méca à t et t+dt
et supposée adiabatique

t	t+dt
T(t)	T(t) + dT
ξ(t)	ξ(t) + dξ

1er p° : $dH = \underbrace{\delta Q}_{=0} + \underbrace{\delta W'}_{=0}$ $\Leftrightarrow dH = 0$.

H étant une fct d'état, on considère un chemin fictif

t	$\wedge$ fictif	$t+dt$
$T(t)$	$T(t)$	$T(t)+dT$
$\xi(t)$	$\xi(t)+d\xi$	$\xi(t)+d\xi$

① réac° chimique isotherme

② variat° de T du syst.

$\underline{\Delta H} = \Delta H_1 + \Delta H_2$ avec $\Delta H_1 = d\xi \cdot \Delta_r H^\circ$

$= 0$
d'ap 1er pe

$\Delta H_2 = C_{tot}(\xi(t)+d\xi) \cdot (T(t)+dT - T(t))$

$\simeq C_{tot}(\xi(t)) \cdot dT$

↑ à l'ordre 1 en $d\xi$ et dT.

d'où $d\xi \cdot \Delta_r H^\circ + C_{tot}(\xi) \cdot dT = 0$

$\Leftrightarrow \quad dT = -\dfrac{\Delta_r H^\circ}{C_{tot}(\xi)} \cdot d\xi$

Résolut° numérique → code python à compléter par le 13/10.