

Chapitre I

CH - Premier principe et transformation physico-chimique

Pré-requis

- Premier et second principes de la thermodynamique
- Évolution d'un système chimique

Objectifs

Notions et contenus	Capacités exigibles
État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de HESS. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
Effets thermiques en réacteur monobare : <ul style="list-style-type: none">• transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ;• variation de température en réacteur monobare, adiabatique.	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et estimer la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. Travaux pratiques : Mettre en œuvre une transformation physico-chimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.

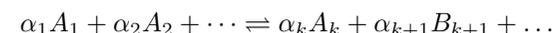
Introduction

Nous avons revu en cours de Physique les principales notions de thermodynamique de première année. L'objectif de ce chapitre est d'exploiter le premier principe de la thermodynamique afin de déterminer certaines caractéristiques des réactions chimiques (exo/endothémique, température de flamme, variation d'enthalpie au cours d'une réaction...)

I.1 Grandeurs standards de réaction

I.1.1 Rappels : Système lieu d'une réaction chimique

L'évolution du système est conditionnée par l'équation-bilan de la réaction chimique :



Les α_i et β_i sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

Définition : Coefficients stœchiométriques algébriques

On définit les coefficients stœchiométriques algébriques ν_i par :

-
-

L'équation bilan de la réaction chimique prend alors la forme : $\sum \nu_i A_i = 0$

Définition : Avancement d'une réaction

I.1.2 États standards

L'état standard d'un constituant est son état physique sous les conditions suivantes :

- à la pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$;
- en l'absence d'interactions ;
- avec une activité $a = 1$.

Exemple d'états standards :

- gaz :
- phase condensée :
- solution :

On rappelle que l'activité d'un constituant dépend de son état physique au moment de la transformation chimique (1 pour un corps pur en phase condensée, $\frac{p}{p^\circ}$ pour un gaz parfait, $\frac{c}{c^\circ}$ pour un soluté en solution diluée).

Attention : ces activités ne sont valables qu'en l'absence d'interactions ! Un coefficient d'activité γ peut être introduit pour les prendre en compte, au besoin (γ lié à la fugacité).

Les grandeurs standard sont repérées par l'exposant "°".

I.1.3 États standards de référence d'un élément

L'état standard de référence d'un **élément** (et non d'un constituant) est l'état physique thermodynamiquement stable à **la température T considérée**.

Élément	Carbone	Hydrogène	Oxygène	Azote	Cuivre
État de référence à 298 K					

I.2 Grandeurs thermodynamiques d'un système

I.2.1 Variables d'un système à plusieurs constituants physico-chimiques

La description d'un système thermodynamique à plusieurs constituants peut se faire à l'aide d'un nombre restreint de variables :

- la pression P (intensive)
- la température T (intensive)
- la quantité de matière n_i (où i correspond au constituant i du mélange ; i varie de 1 à N pour un mélange à N constituants).

Ces variables sont nommées **variables de Gibbs** : l'extensivité du système est définie par les n_i , l'intensivité par P et T .

Remarque : si n_i varie au cours du temps, c'est que le système est soumis à au moins une réaction chimique.

Pour décrire le comportement d'un système thermodynamique constitué d'un corps pur monophasé, nous avons eu recours à un certain nombre de grandeurs extensives (volume V , énergie interne U , enthalpie H ...). Nous allons redéfinir ces grandeurs dans le cadre d'un système à **plusieurs constituants**.

I.2.2 Rappel : grandeur molaire d'un corps pur

Pour un corps pur, l'extensivité d'une grandeur Y se traduit par :

$$Y(T, P, n) = nY_m^*(T, P)$$

où Y est une grandeur du système, n la quantité de matière de corps pur, et Y_m^* la **grandeur molaire** associée à Y .

Définition : Grandeur molaire d'un corps pur

La grandeur molaire $Y_m^*(T, P)$ associée à $Y(T, P, n)$ est définie par :

$$Y_m^*(T, P) = \left(\frac{\partial Y}{\partial n} \right)_{T, P}$$

Pour un corps pur de quantité de matière n , cette relation devient :

$$Y(T, P, n) = nY_m^*(T, P)$$

L'étoile * servant à préciser qu'il s'agit d'un corps pur.

I.2.3 Grandeur molaire partielle

Définition : Grandeur molaire partielle ; Théorème d'EULER

Dans le cas où plusieurs constituants $(A_i)_{i=1..N}$ coexistent dans une même phase, on définit la **grandeur molaire partielle** de la grandeur extensive Y par :

$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

L'extensivité de Y s'écrit alors $Y(T, P) = \sum n_i Y_{m,i}(T, P, n_i, n_j)$, soit :

$$Y(T, P) = \sum n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

C'est le théorème d'EULER.

ATTENTION : En général $Y_{m,i}^* \neq Y_{m,i}$ du fait des interactions entre les différents constituants.

Autrement dit, un corps ne se comporte pas de la même façon seul ou en mélange.

Exemple : contraction de volume lors d'un mélange d'eau et d'éthanol.

I.2.4 Grandeur de réaction

On considère que le système étudié est le siège d'une réaction $\sum \nu_i A_i = 0$. Ce système respecte donc les caractéristiques suivantes :

- il comporte plusieurs constituants physico-chimiques (nature et phase différentes) ;
- il est *a priori* hors état d'équilibre chimique ;
- il évolue vers un état d'équilibre, souvent sous contraintes imposées par l'expérimentateur (pression et/ou température constantes, par exemple).

Par la suite, nous considérerons que les systèmes étudiés évoluent à **pression et température uniformes égales aux valeurs du milieu extérieur**. Les grandeurs extensives du système (comme U et H) seront considérées comme définies même hors état d'équilibre et supposées ne dépendre que de trois variables : P, T , ajustables *a priori* par l'expérimentateur, et une variable d'évolution interne au système : l'avancement de la réaction ξ .

Ainsi, lors d'une transformation élémentaire (infinitésimale), la grandeur extensive Y varie de :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i} dn_i$$

Soit, à l'aide de la définition de la grandeur molaire partielle :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP + \sum_i Y_{m,i} dn_i$$

Or, les dn_i sont liés à l'avancement élémentaire de la réaction par $dn_i = \nu_i d\xi$. Il vient alors :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\sum_i \nu_i Y_{m,i} \right) d\xi$$

ξ étant une variable d'état du système, on peut identifier l'égalité précédente avec :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi$$

soit

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i Y_{m,i}$$

Définition : Grandeur de réaction

On définit ainsi la grandeur de réaction associée à une transformation thermodynamique incluant une réaction chimique :

$$\Delta_r Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i Y_{m,i}$$

L'opérateur Δ_r est appelé **opérateur de Lewis**.

C'est la variation de la grandeur Y pour **une mole d'avancement à T et P fixés**. Δ_r remplace l'opération de dérivée partielle de Y par rapport à chaque quantité de matière du système par une seule somme sur toutes les grandeurs molaires partielles $Y_{m,i}$ de ces constituants.

I.3 Enthalpie standard de réaction

I.3.1 Définition

La détermination de grandeurs extensives dans un mélange est complexe du fait de :

- la variation des grandeurs molaires partielles avec la composition du mélange vue au paragraphe précédent ;
- la dépendance de ces grandeurs avec la température et la pression.

Néanmoins, dans le cas de l'enthalpie H on peut en bonne approximation (voire rigoureusement dans le cas d'un GP ou d'une phase condensée) utiliser les valeurs correspondant aux éléments pris dans leur **état standard**. On assimile donc l'enthalpie de réaction à l'enthalpie standard de réaction.

Enthalpie standard de réaction

Dans toutes les transformations considérées par la suite, on confond enthalpie de réaction $\Delta_r H$ et enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$:

$$\Delta_r H \simeq \Delta_r H^\circ$$

La question est maintenant de savoir **comment estimer l'enthalpie standard de réaction** dans le cas d'une transformation chimique quelconque.

Il n'existe pas de valeurs absolues pour les enthalpies standards des corps purs ; pour obtenir les valeurs des tables de données, il est nécessaire de fixer arbitrairement une origine des enthalpies standards : ce choix s'appuie sur la différence entre corps simple et corps composé.

I.3.2 Enthalpie standard de formation

On appelle corps composé tout corps constitué de corps simples, c'est-à-dire d'éléments chimiques caractérisés par leur numéro atomique Z .

L'enthalpie standard de formation est par définition, l'enthalpie standard associée à la **réaction de formation** d'un corps composé.

Définition : Réaction standard de formation

On appelle **réaction standard de formation** d'un corps donné dans un état physico-chimique donné (solide, liquide, gazeux, en solution dans un solvant donné) la réaction qui, à partir des **corps simples** constituants le corps étudié, pris dans leur état standard à une température donnée et à la pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$, conduit à ce corps **avec le coefficient stœchiométrique +1**.

Remarque : Cette réaction est souvent non réalisable en laboratoire.

Exemples :

Réaction de formation du dioxyde d'azote $\text{NO}_2(\text{g})$ à 298 K :

Réaction de formation de l'acide éthanoïque liquide :

L'enthalpie standard de formation d'un corps i dans un état donné est écrite $\Delta_f H_T^\circ(i)$

I.3.3 Cas des corps simples

Enthalpie de formation d'un corps simple

Exemples : $\text{O}_{2(\text{g})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{C}_{(\text{graphite})}$ à $T = 298 \text{ K}$.

Cas des composés ioniques

Pour les composés ioniques, on prendra $\Delta_f H_T^\circ(\text{H}^+) = 0$. Les autres ions nécessitent un traitement supplémentaire qui prend en compte l'affinité électronique d'un atome ou d'une molécule.

I.3.4 Changement d'état

Les enthalpies standard de changement d'état correspondent **aux chaleurs latentes des changements d'état**. On définit ainsi $\Delta_{\text{vap}} H_T^\circ$, $\Delta_{\text{fus}} H_T^\circ$, $\Delta_{\text{sub}} H_T^\circ \dots$

Toutes ces grandeurs ont leurs valeurs tabulées, disponibles dans les Handbooks ou sur internet.

I.3.5 Calcul de l'enthalpie standard de réaction

Loi de Hess ; méthode du chemin fictif

Loi de HESS

Soit une réaction chimique dont l'équation bilan s'écrit :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant A_i .

L'enthalpie standard de cette réaction, notée $\Delta_r H^\circ$, est calculée à partir des enthalpies de formation des constituants de la réaction selon la loi de HESS :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Démonstration de la loi de Hess :

Exemple : combustion du propane

On s'intéresse à la réaction du propane $C_3H_{8(g)}$ avec le dioxygène $O_{2(g)}$ à 300 K. Cette réaction produit de l'eau $H_2O_{(g)}$ et du dioxyde de carbone $CO_{2(g)}$.

Q1. Écrire l'équation de la réaction.

Q2. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_T^\circ$ à $T = 300$ K en vous aidant des valeurs d'enthalpie standard de formation suivantes :

Substance (gaz)	H ₂ O	CO ₂	C ₃ H ₈
$\Delta_f H_T^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-240	-390	-105

I.3.6 Influence de la température sur les grandeurs standards : approximation d'Ellingham

Approximation d'ELLINGHAM

En l'absence de changement d'état, l'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme indépendante de la température. Ainsi, à deux températures différentes T_0 et T_1 , nous pouvons écrire :

$$\Delta_r H^\circ(T_1) \simeq \Delta_r H^\circ(T_0)$$

Démonstration (non exigible) :

Pour évaluer l'influence de la température sur l'enthalpie standard de réaction, il faut se rappeler que, l'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation entre un état initial et un état final **ne dépend pas du chemin suivi**.

Considérons une réaction dont $\Delta_r H^\circ$ est connue à la température T_0 . À chaque constituant de la réaction est associé un coefficient stœchiométrique **non-algébrique** α_i et une capacité thermique molaire standard à pression constante $C_{p,m,i}^\circ$.

Pour déterminer $\Delta_r H^\circ$ à une température T_1 différente, il est possible de décrire un

chemin fictif de réaction :

- les réactifs sont portés de T_1 à T_0 : $\Delta_r H_1^\circ = \sum_{\text{réactifs}} \alpha_i C_{p,m,i}^\circ (T_0 - T_1)$
- la réaction a lieu à T_0 : $\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H^\circ(T_0)$
- les produits sont portés de T_0 à T_1 : $\Delta_r H_3^\circ = \sum_{\text{produits}} \alpha_j C_{p,m,j}^\circ (T_1 - T_0)$

Ainsi :

$$\Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H^\circ(T_0) + \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ (T_1 - T_0)$$

La correction apportée est négligeable ($C_{p,m,i}^\circ$ souvent environ 1000 fois inférieures à $\Delta_r H^\circ$) pour un écart de température modéré. Cette approximation est appelée **approximation d'Ellingham**.

I.4 Transformations chimiques isobares

Il est assez courant de réaliser des réactions chimiques à **pression constante**. Comment décrire de tels systèmes ?

I.4.1 Interprétation de $\Delta_r H^\circ$

Échange thermique au cours d'une réaction isobare

Lorsqu'une transformation chimique s'effectue à **pression constante**, le transfert thermique Q est égal à la variation d'enthalpie ΔH selon la relation :

$$\Delta H = Q = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

avec ξ_f l'avancement de la réaction.

Démonstration (à connaître !)

Remarque : à volume constant (transformation isochore), l'échange thermique est calculé à partir de l'énergie interne U : $Q = \xi \Delta_r U^\circ$.

Signification : ξ est une grandeur positive. Ainsi, pour une transformation monotherme et monobare, en l'absence de travail utile :

- $Q < 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ < 0$:
- $Q > 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ > 0$:
- $Q = 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ = 0$:

I.4.2 Application 1 : température de flamme

La modélisation des transferts thermiques lors d'une réaction chimique permet de proposer un modèle qui estime la température qui peut être atteinte **lors d'une combustion**. On parle alors de **température de flamme**.

Le modèle le plus simple qui sera adopté ici consiste à supposer que **le transfert thermique dû à la réaction chimique est cédé aux produits de la réaction**. Le réacteur est supposé **adiabatique**, la réaction chimique choisie pour atteindre des températures élevées est **exothermique** et le transfert thermique sert à **chauffer les produits de la réaction** (et aussi éventuellement les réactifs en excès qui n'ont pas réagi).

Pour une réaction qui a lieu à **pression constante** (ce qui correspond aux cas usuels de combustion), la variation d'enthalpie s'identifie au transfert thermique à pression constante. Pour l'ensemble supposé adiabatique, **cette variation d'enthalpie est donc nulle** et est la somme de deux contributions :

- la variation d'enthalpie due à la réaction chimique, soit avec les approximations effectuées : $\Delta_r H^\circ \xi_{max}$;

- la variation d'enthalpie des produits qui passent de la température initiale T_i à la température finale T_f , qui est la température de flamme.

Ceci revient à effectuer formellement la transformation en suivant les deux branches d'un cycle thermodynamique :

- d'abord la réaction chimique qui se déroule à la température initiale T_i et pression constante, ce qui justifie l'emploi de la fonction enthalpie pour calculer le transfert thermique ;
- puis le chauffage à pression constante des produits de la réaction (et de façon plus générale des espèces chimiques restantes après la combustion totale), de la température initiale à la température finale recherchée, dû au transfert thermique associé à la réaction précédente .

Représentation du chemin fictif :

Calcul de la température atteinte en fin de réaction :

Points importants

- Il est important de prendre en compte tous les participants à la réaction, même les espèces inertes (comme N_2 lors d'une combustion dans l'air) : la contribution de ces espèces apparaît dans le calcul de $\sum_{j, \text{restants}} n_j C_{p,m,j}^\circ$;
- Aucun changement d'état n'est pris en compte ici !

Exemple : chalumeau oxyhydrique

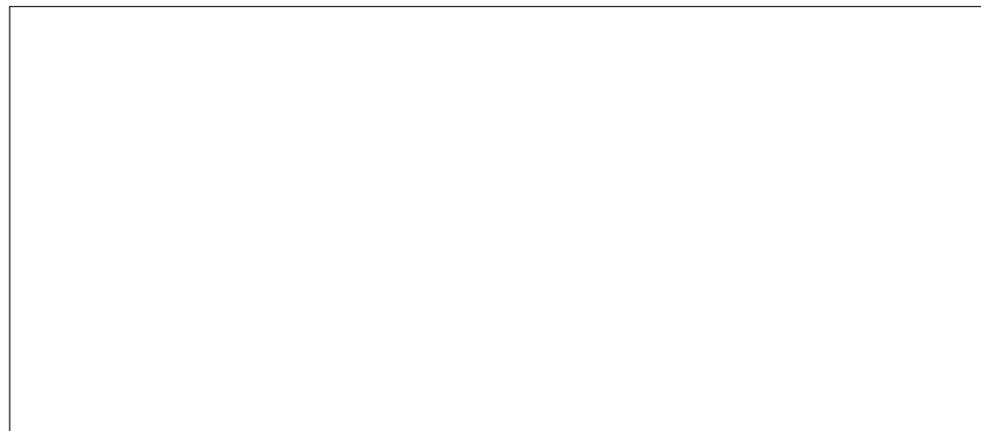
Un chalumeau oxyhydrique fonctionne à partir de la combustion d'un mélange stœchiométrique de dioxygène et de dihydrogène gazeux initialement pris à $T_0 = 298 \text{ K}$. La réaction est supposée totale.

Q1. Calculer, à l'aide du modèle adiabatique de flamme, la température de flamme atteinte lors de cette combustion.

Q2. Reprendre le calcul dans le cas où le dioxygène est remplacé par de l'air et le dioxygène est toujours en proportion stœchiométrique. Commenter les résultats obtenus.

Données :

- $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K ;
- capacités thermiques molaires à P constante ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) = 33,6$ et $C_{p,m}^\circ(\text{N}_2(g)) = 29,1$
- la fraction molaire d' $\text{O}_2(g)$ dans l'air est $0,2$, celle de $\text{N}_2(g)$ est de $0,8$.



1.4.3 Application 2 : calorimètre

La **détermination expérimentale des enthalpies de réaction** peut se faire à condition de pouvoir négliger tout échange d'énergie thermique avec le milieu extérieur au milieu réactionnel. La réaction chimique doit donc se faire dans une enceinte aux parois calorifugées que l'on appelle un **calorimètre**.

Le calcul de l'enthalpie de réaction **dans ce système adiabatique et évoluant à pression constante** suit le même principe que lors de l'application précédente. Les étapes de calculs sont les suivantes :

- détermination de la composition du système à l'issue de la réaction et avancement de la réaction ;
- calcul de la quantité d'énergie thermique produite (ou consommée) à partir de la mesure de température du système et de sa capacité thermique ;
- déduction de l'enthalpie de réaction.

Tout comme pour la détermination de la température de flamme, les capacités thermiques à pression constante des espèces chimiques inertes doivent être prises en compte car ces espèces peuvent absorber une partie de l'énergie thermique produite par la réaction. De plus, le calorimètre lui-même possède une capacité thermique souvent non négligeable : il faudra donc la prendre en compte dans les calculs.

Application : cf.TP calorimétrie

Chapitre II

CH - Enthalpie libre d'un système thermodynamique

Pré-requis

- Premier et second principes de la thermodynamique
- Écriture infinitésimale

Objectifs

Notions et contenus	Capacités exigibles
Potentiel thermodynamique	
Enthalpie libre.	Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
Identités thermodynamiques.	Citer les expressions des différentielles de U , H , G .
Potentiel chimique.	Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.

Objectifs

Changement d'état du corps pur	
Potentiel chimique du corps pur.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.	Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P, T) .
Paramètres intensifs.	Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre.
Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
Potentiel chimique d'une espèce chimique dans un mélange; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.	Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.

Introduction

Nous avons jusqu'à présent étudié un système thermodynamique siège d'une réaction chimique à partir du premier principe de la thermodynamique, qui permet de déterminer les transferts d'énergie dans un tel système (cf. enthalpie de réaction $\Delta_r H^*$, réactions isobares et adiabatiques etc.). Cependant, nous ne savons pas encore comment déterminer **si une réaction est favorable thermodynamiquement ou non** ; il faut pour cela utiliser le deuxième principe de la thermodynamique.

Ce chapitre a pour but d'introduire les fonctions d'état et variables d'état qui vont nous permettre de répondre à ce besoin. **Nous restreignons l'étude au cas du corps pur subissant un changement d'état.** Le cas des systèmes sièges d'une réaction chimique sera traité dans le chapitre suivant.

Dans un premier temps, nous allons définir la fonction d'état utile pour décrire l'évolution de tels systèmes.

II.1 Potentiel thermodynamique

II.1.1 Notion de potentiel

L'énergie potentielle introduite en mécanique (exemple : énergie potentielle de pesanteur) est une grandeur utile pour déterminer la position d'équilibre d'un système donné. En effet, lors de la description du mouvement d'un corps soumis à la pesanteur, il a été montré que **les positions d'équilibre correspondent aux extrema de l'énergie potentielle de pesanteur** ; les **positions stables** sont décrites par un **minimum d'énergie potentielle** (ex. : pendule simple, tir balistique...).

La notion se généralise en thermodynamique :

Définition : Potentiel thermodynamique

II.1.2 Exemple de potentiel thermodynamique

Exercice : Montrer que l'opposée de l'entropie, $-S$, peut être considérée comme un potentiel thermodynamique pour un système isolé.

Second principe sous forme infinitésimale :

Système isolé :

Conclusion : potentiel thermodynamique du système :

On peut montrer que cela est aussi vrai pour un système fermé. Il est cependant rare de travailler dans un tel système ; le plus souvent, les systèmes étudiés sont des systèmes ouverts, **pour lesquels on peut fixer la pression et la température**. Il est donc nécessaire de définir la fonction d'état qui peut servir de potentiel sous ces conditions.

II.1.3 Enthalpie libre

Définition : Enthalpie libre G

L'enthalpie libre G d'un système est la fonction d'état définie par :

$$G = H - TS$$

Expression sous forme différentielle :

Si la transformation est monotherme et monobare, à l'équilibre mécanique et thermique à tout instant ($P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$) :

En outre, la variation de G mesure la création d'entropie au cours de la transformation :

$$\Delta G = -T_{ext} S_c$$

Remarque : pour une transformation réversible : $G = \text{constante}$ (exemple du changement d'état d'un corps pur)

II.1.4 Identité thermodynamique

Nous avons déjà vu que chaque fonction d'état peut s'exprimer, sous forme différentielle, selon un jeu de variables thermodynamiques donné.

Exemple : Énergie interne

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS$$

et

$$dU = -PdV + TdS$$

dans le cas d'une transformation réversible.

Les variables S et V sont **les variables canoniques** (ou variables naturelles) de l'énergie interne. La dernière expression de dU ainsi donnée est nommée **identité thermodynamique**.

L'identité thermodynamique de G est donc, à l'aide du développement effectué précédemment :

$$dG = VdP - SdT$$

et les variables canoniques de G sont donc P et T . On peut ainsi exprimer le volume et l'entropie à l'aide des dérivées partielles de G par rapport à ses variables canoniques :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

Exercice : quelle est l'identité thermodynamique de H ?

Remarque importante : bien remarquer le caractère intensif ou extensif des variables canoniques de chaque fonction d'état ! Ici, seule G possède pour variables canoniques **deux variables intensives**.

II.2 Enthalpie libre du corps pur - potentiel chimique

II.2.1 Potentiel chimique

Seuls les systèmes fermés, sans réaction chimique, ont été abordés jusqu'à maintenant.

Question : que se passe-t-il dans le cas où un transfert de matière peut s'effectuer (système ouvert) ?

Supposons un système constitué d'un corps pur **au sein d'un mélange de phase** (exemple : eau liquide et eau sous forme de glace). Sa quantité de matière n peut donc varier : n correspond donc à une variable descriptive du système.

Dans ce cas, il est nécessaire de réécrire les fonctions d'état en incluant n comme variable. Par exemple, pour l'énergie interne :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,S} dn$$

Il est alors possible de définir **le potentiel chimique du corps pur**, noté μ^* , comme étant la grandeur traduisant le caractère extensif de la fonction d'état U :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,S}$$

Le potentiel chimique est donc, par définition, **une grandeur intensive**. Nous pouvons également l'exprimer suivant les autres fonctions d'état, comme H et G :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right) \dots\dots$$

et

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) \dots\dots$$

Relation entre potentiel chimique et enthalpie libre :

II.2.2 Expression du potentiel chimique

Reprenons l'identité thermodynamique de l'enthalpie libre en ajoutant le terme incluant le potentiel chimique :

$$dG = VdP - SdT + \mu^* dn$$

Écrivons les expressions de $\frac{\partial \mu^*}{\partial P}$ et $\frac{\partial \mu^*}{\partial T}$:

Exercice :

À partir de l'équation d'état du gaz parfait, montrer que le potentiel chimique d'un corps pur sous forme de gaz parfait peut s'écrire :

$$\mu^*(P, T) = \mu^*(P^\circ, T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

Généralisation : Expression du potentiel chimique d'un corps pur

Soit a l'activité d'une espèce chimique (exemple : pour un GP, $a = \frac{P}{P^\circ}$). On admet que l'expression du potentiel thermodynamique d'une espèce chimique est donnée par :

$$\mu^*(P, T) = \mu^*(P^\circ, T) + RT \ln(a)$$

Remarque : $\mu^*(P^\circ, T)$ s'écrit aussi $\mu^{*,\circ}(T)$.

Rappels :

- activité d'un corps pur en phase gazeuse : $a = \frac{P}{P^\circ}$;
- activité d'un corps pur en phase condensée : $a = 1$.

L'impact de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée sera considéré négligeable dans la plupart des applications.

II.3 Équilibre de phase d'un corps pur : changement d'état

II.3.1 Modélisation d'un système biphasique

Il est courant d'observer des corps purs présents en équilibre entre deux **phases** (exemple : eau liquide et vapeur d'eau). L'objectif de cette partie est de déterminer un critère permettant d'établir la condition d'équilibre d'un système constitué d'un corps pur présent sous deux phases.

Soit un corps pur présent sous deux phases α et β , avec les quantités de matière respectives n_α et n_β . Le système constitué de ces deux phases **est supposé fermé** :

$$n = n_\alpha + n_\beta$$

Exercice : Montrer que l'expression de la variation élémentaire d'enthalpie libre dG est :

$$dG = (\mu_\alpha^*(P, T) - \mu_\beta^*(P, T)) dn_\alpha$$

L'évolution **spontanée** du système s'effectuant à $dG < 0$ (G potentiel thermodynamique à P et T constantes), deux situations peuvent être observées :

- $\mu_\alpha^*(P, T) > \mu_\beta^*(P, T)$:

- $\mu_{\alpha}^*(P, T) < \mu_{\beta}^*(P, T)$:

Conclusion : Coexistence de deux phases d'un corps pur

II.3.2 Conséquence : équilibre de phases et relation de Clapeyron

Paramètres intensifs décrivant un équilibre de phase d'un corps pur

La relation précédente impose une relation entre P et T . Si l'une de ses grandeurs est fixée, l'autre est fixée également. L'équilibre diphasé du corps pur est qualifié de **monovariant** : l'opérateur extérieur n'a qu'un seul degré de liberté pour fixer le système à l'équilibre.

Dans le cas général, un système physico-chimique à l'équilibre est défini par un ensemble de paramètres intensifs et indépendants.

Définition : Paramètres intensifs indépendants

Selon les cas, les paramètres intensifs peuvent être liés entre eux par des relations dépendant du système décrit : en fixant la valeur d'un paramètre, un autre peut alors être également fixé à cause de l'existence de ces relations. Le nombre de paramètres intensifs indépendants est alors diminué.

Exemples :

- corps pur sous une seule phase :
- corps pur en équilibre entre deux phases :
- au point triple d'un corps pur :

Existence d'une courbe d'équilibre $P(T)$: diagramme de phases et relation de Clapeyron

En différenciant la relation $\mu_\alpha^*(P,T) = \mu_\beta^*(P,T)$, il vient : $d\mu_\alpha^*(P,T) = d\mu_\beta^*(P,T)$. Or, nous avons montré précédemment (partie Expression du potentiel chimique) que :

$$d\mu_i^*(P,T) = -S_{m,i}dT + V_{m,i}dP$$

Ainsi l'égalité entre les potentiels devient la relation dite de CLAUSIUS-CLAPEYRON :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}$$

Or nous savons qu'un changement d'état s'effectue à pression et température constantes ; la chaleur latente de changement d'état, $L_{\alpha \rightarrow \beta}$, est directement liée à la variation d'entropie molaire par :

$$\Delta S_m = S_{m,\beta} - S_{m,\alpha} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}$$

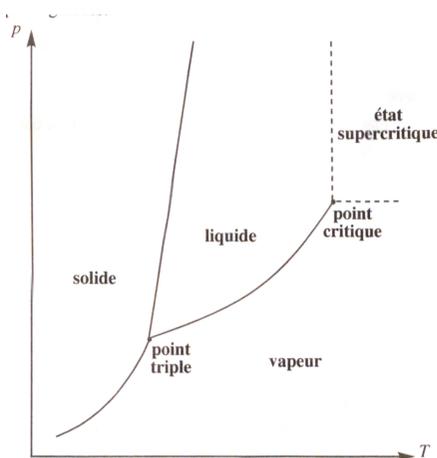
car $\Delta H_m = L_{\alpha \rightarrow \beta} = Q_m = T\Delta S_m$

Finalement :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})}$$

ce qui permet de représenter la courbe $P(T)$ à l'aide de grandeurs expérimentales.

Représentation graphique



Pour un équilibre donné (point sur une courbe), lorsque T augmente \rightarrow potentiel chimique déséquilibré, donc passage de matière d'une phase à l'autre, d'où échange thermique jusqu'à retour à T_{eq} .

Explication des pentes (complément) : pour transition $\alpha = \text{solide} / \beta = \text{liquide}$, $L > 0$ (fusion endothermique) et $V_{m,l} > V_{m,s}$, donc pente > 0 . Cas particulier : eau car glace moins compacte que l'eau liquide donc $V_{m,l} < V_{m,s}$ et pente négative. Même raisonnement pour sublimation et vaporisation. La valeur des pentes est d'autant plus grande que la différence de volume molaire est faible (cas des transitions entre phases condensées).

II.4 Équilibre chimique d'un mélange

II.4.1 Potentiel chimique du constituant d'un mélange

Soit un système composé de $i = 1 \dots N$ constituants physico-chimiques, de quantité de matière n_i . Nous avons vu le théorème d'EULER selon lequel nous pouvons associer à toute grandeur extensive une expression la liant aux grandeurs molaires partielles de chaque constituant ; pour l'enthalpie libre G , cette expression devient :

$$G(P,T,n_i) = \sum_{i=1}^N n_i G_{m,i} = \sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i}$$

Exercice : Écrire la différentielle de G en fonction de ses dérivées partielles. Dire quelles grandeurs sont extensives et quelles grandeurs sont intensives.

La correspondance avec l'identité thermodynamique de G amène les relations :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i} = V ; \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -S$$

ainsi que l'expression équivalente au cas d'un corps pur :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} = \mu_i$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i du mélange. Notez la disparition de * de l'écriture (i n'est pas un corps pur!). Selon le théorème d'EULER : $G(P, T, n_i) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$

Enthalpie libre d'un mélange

L'enthalpie libre d'un système constitué de N constituants est donnée par :

$$G(P, T, n_i) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

avec n_i la quantité de matière de l'espèce i et μ_i son potentiel chimique **dans le mélange**.

II.4.2 Expressions du potentiel chimique

On admet que l'expression générale du potentiel chimique d'un corps pur s'applique également au potentiel chimique d'un constituant d'un mélange :

$$\mu_i(P, T) = \mu_{i,ref}(P, T) + RT \ln(a_i)$$

avec $\mu_{i,ref}(P, T)$ le potentiel chimique de référence du constituant i du mélange et a_i l'activité de ce constituant. Cette expression est à adapter à l'état physico-chimique de l'espèce i du mélange :

- dans le cas d'un constituant présent dans un mélange parfait de gaz parfaits : $a_i = \frac{p_i}{P^\circ}$ et $\mu_{i,ref}(P, T) = \mu_i(P^\circ, T) = \mu_i^\circ(T)$, avec p_i la pression partielle de chaque constituant proportionnelle à la quantité de matière de ce constituant ; **Rappel** : pression partielle : $p_i = x_i^g P_{tot}$ avec P_{tot} la pression dans la phase **vapeur** ;
- $a_i = x_i$ et $\mu_{i,ref}(P, T) = \mu_i^\circ(T)$ pour un mélange idéal liquide ou solide, en considérant que la pression n'a pas d'influence sur le potentiel chimique (phase condensée indilatable et incompressible) ;
- $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ et $\mu_{i,ref}(P, T) = \mu_i(P^\circ, T) = \mu_i^\circ(T)$ pour un soluté en solution diluée ($c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$).

On pourra ainsi confondre, pour une phase condensée, $\mu_{i,ref}(P, T)$ et $\mu_i^\circ(T)$. On remarque par ailleurs que le potentiel chimique ne s'exprime que pour des constituants **très majoritaires** (solvant d'une phase condensée) ou en solution diluée. En fonction de la nature des espèces considérées (ions, molécules neutres...), il faut modifier l'expression précédente en incluant le coefficient d'activité γ du constituant du mélange auquel on s'intéresse.

II.4.3 Condition d'équilibre

De la même manière que pour un corps pur à l'équilibre entre plusieurs phases, l'équilibre chimique d'un constituant i d'un mélange entre deux formes α et β (exemple : forme solide et forme dissoute dans un solvant) est **donné par l'égalité des potentiels chimiques** :

$$dG = 0 \Rightarrow \mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T)$$

soit

$$\mu_\alpha^\circ(T) + RT \ln(a_\alpha) = \mu_\beta^\circ(T) + RT \ln(a_\beta)$$

La connaissance des potentiels chimiques standard, pris comme potentiels de référence et obtenus par le calcul, permet de déterminer la composition du mélange pour l'espèce étudiée, à P et T données.

Chapitre III

CH - Équilibre de réaction

Pré-requis

- Premier et second principes de la thermodynamique
- Enthalpie libre standard, potentiel chimique

Objectifs

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées.
Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; équilibre physico-chimique; évolution d'un système chimique.	Prévoir le sens d'évolution à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess..

Objectifs

Notions et contenus	Capacités exigibles
Constante d'équilibre thermodynamique; relation de VAN'T HOFF.	Citer et exploiter la relation de VAN'T HOFF. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque.
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Travaux pratiques : Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.

Introduction

Nous nous intéressons désormais aux systèmes sièges d'une réaction chimique. Il s'agit de système à plusieurs composants, dont les quantités de matière peuvent varier du fait des interactions qu'ils exercent entre eux. L'application du second principe de la thermodynamique à ce type de système doit mener à un critère d'évolution de ce système.

III.1 Évolution d'un système siège d'une réaction chimique

III.1.1 Second principe et réaction chimique

Système étudié

Le système étudié ici est siège d'une réaction chimique. Un tel système :

- comporte plusieurs composants dans une ou plusieurs phases ;
- est, *a priori*, hors équilibre et évolue vers un état d'équilibre chimique ;
- évolue sous contraintes imposées.

Par la suite, nous considérerons que toutes les réactions étudiées évoluent à P et T uniformes, égales à P et T extérieures. L'état hors-équilibre se traduit par la variable avancement ξ dont les valeurs initiale et à l'équilibre sont différentes. L'équation générale de la réaction est $\sum_i \nu_i A_i = 0$, où l'indice i fait référence au i -ème constituant de la réaction.

Enthalpie libre de réaction et évolution du système

Définition : Enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

L'enthalpie libre de réaction d'un système soumis à une transformation chimique, notée $\Delta_r G$, correspond à la variation de l'enthalpie libre ΔG lors d'une réaction, pour une mole d'avancement ξ . Elle s'exprime par :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

où la somme porte sur tous les constituants de la réaction.

Démonstration :

Conséquence : Sens d'évolution d'un système soumis à une réaction chimique

Un système thermodynamique soumis à une réaction chimique d'écriture $\sum_i \nu_i A_i = 0$ évolue dans le sens direct de réaction si et seulement si :

$$\Delta_r G < 0$$

Si $\Delta_r G > 0$, le système évolue dans le sens indirect.

Démonstration :

III.1.2 Expression de l'enthalpie libre de réaction

Quotient de réaction

Définition : Quotient de réaction Q

On note a_i l'activité de l'espèce i de la réaction. Le **quotient de réaction** Q est défini par :

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Propriété : Expression de $\Delta_r G$

L'enthalpie de réaction $\Delta_r G$ s'exprime à partir de la constante de réaction Q selon la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$$

avec $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$ l'**enthalpie libre standard de réaction**, qui ne dépend que de la température.

Démonstration :

ATTENTION! $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$!!

Remarque : l'enthalpie libre standard de réaction ne dépend que de la température. Elle correspond à la variation d'enthalpie libre pour une mole **d'avancement** de la réaction.

Constante d'équilibre et évolution d'une réaction

Définition : Constante d'équilibre de réaction K_T°

Soit une réaction se déroulant à la température T . La constante d'équilibre d'une réaction, notée K_T° , est définie par :

$$K_T^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

L'enthalpie de la réaction prend ainsi l'expression :

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K_T^\circ}\right)$$

Démonstration :



Conséquences :

En vue des résultats précédents :

- si $Q > K_T^\circ$:
- si $Q < K_T^\circ$:
- si $Q = K_T^\circ$:

Remarque : K_T° est propre à une réaction, et **constante pour une température donnée**.

III.1.3 Interprétation physique de $\Delta_r G$

Création d'entropie

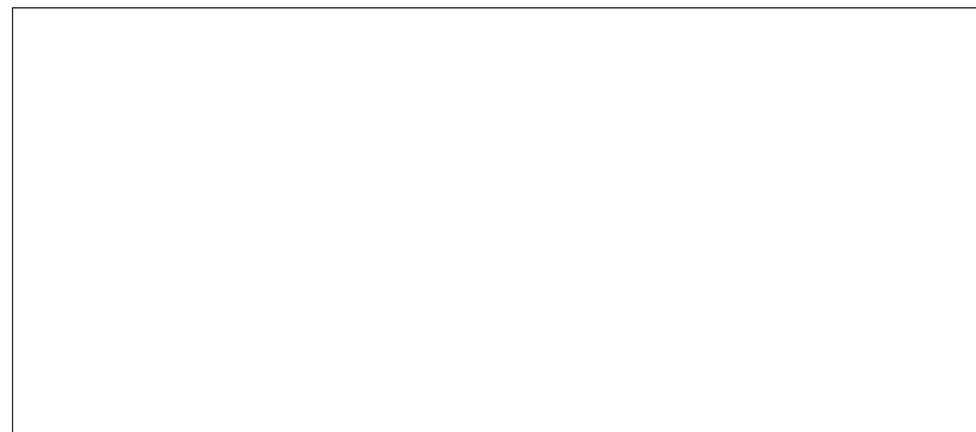
Exercice : Montrer que, pour une transformation isotherme et monobare, l'entropie créée a pour expression :

$$\delta S_c = -\frac{\Delta_r G}{T_{ext}} d\xi$$

L'avancement de la réaction s'accompagne donc d'une augmentation d'entropie. Sous ces conditions, la seule source d'irréversibilité du système **provient de la réaction chimique** au sein du système.

Évolution graphique de la réaction

La représentation de G en fonction de l'avancement nous donne toutes les informations nécessaires pour caractériser la réaction :



III.2 Enthalpie libre standard de réaction

III.2.1 Relation entre grandeurs standard

Propriété :

L'enthalpie libre standard d'une réaction se déroulant à la température T peut se définir par :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

avec $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard et $\Delta_r S^\circ$ l'entropie standard.

Démonstration :



Nous savons déjà calculé les enthalpies standard de réaction (à partir des enthalpies standard de formation, par exemple). Il va être nécessaire de déterminer les entropies standard de réaction.

Remarque : en manipulant l'expression précédente, nous pouvons obtenir les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \bullet \Delta_r S^\circ &= -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} \\ \bullet \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) &= -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \end{aligned}$$

Cette dernière relation, la relation de GIBBS-HELMOLTZ, peut s'avérer utile dans l'évaluation de l'impact de la température sur les grandeurs $\Delta_r H^\circ$ ou $\Delta_r G^\circ$, suivant les cas.

III.2.2 Entropie standard de réaction

Définition

Définition : Entropie standard de réaction

L'entropie standard d'une réaction se déroulant à la température T et à la pression P est définie par :

$$\Delta_r S^\circ(P, T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T, P)$$

avec $S_{m,i}^\circ(T, P)$ l'entropie molaire standard du constituant i de la réaction.

Démonstration :

Origine de l'entropie molaire standard

Contrairement à l'enthalpie standard de réaction, qui demandait une référence arbitrairement choisie pour fixer l'échelle des enthalpies standard ($\Delta_f H^\circ = 0$ pour un corps simple), l'origine de l'échelle d'entropie molaire standard $S_{m,i}^\circ$ est définie par le **troisième principe de la thermodynamique**, ou principe de NERNST :

3^{ème} principe de la thermodynamique : Tout corps possède une entropie nulle à $T = 0$ K.

On a donc :

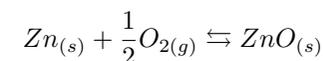
$$S_{m,i}^\circ(0 \text{ K}) = 0$$

Les espèces ioniques doivent avoir une convention propre, la référence étant encore H^+ :

$$S_{m,H^+(aq)}^\circ(0 \text{ K}) = 0$$

Exercice :

On considère la réaction d'oxydation du zinc selon :



Déterminer l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction. En déduire l'enthalpie libre de réaction à 298 K.

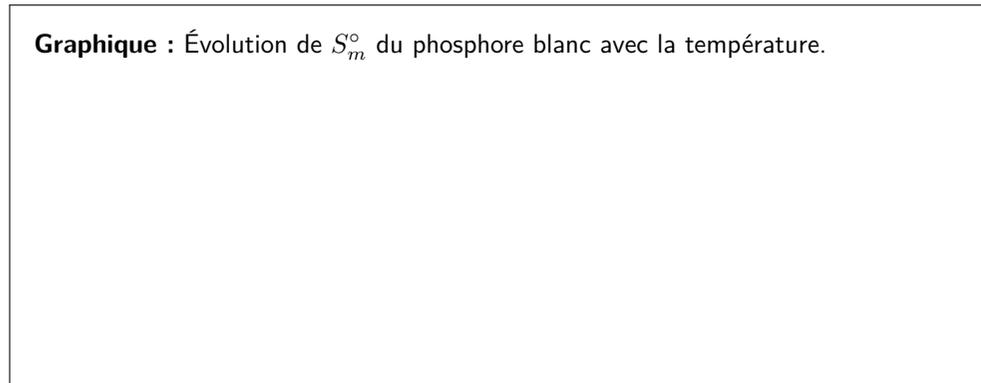
Données à 298 K	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	0	-350
S_m° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	41,6	43,6	205



Remarque importante : l'entropie standard de réaction respecte l'approximation d'ELLINGHAM. Sa valeur dépend peu de la température T en l'absence de changement de phase : $\Delta_r S^\circ(T) \simeq \text{constante}$.

Entropie molaire standard : cas du phosphore blanc

Graphique : Évolution de S_m° du phosphore blanc avec la température.



La transition de phase s'effectue avec une discontinuité de S_m° . Les variations de S_m° restent relativement faibles pour les plages de température courante ($> 150 \text{ K}$) pour une phase donnée.

De manière générale :

$$S_m^\circ(\text{solide}) < S_m^\circ(\text{liquide}) \ll S_m^\circ(\text{gaz})$$

D'un point de vue physique, le désordre augmente lors d'un changement de phase; l'entropie augmente en conséquence.

Évolution de $\Delta_r S^\circ$ au cours d'une réaction

Le passage d'une phase condensée à une phase gazeuse s'accompagne d'une élévation de l'entropie. De manière générale :

-
-
-

Remarque importante : une évaluation simple et pratique de l'évolution de la quantité de gaz au cours d'une réaction revient à calculer la grandeur $\Delta \nu_{\text{gaz}} = \sum_{i,\text{gaz}} \nu_i$.

Exercice : Déterminer le signe de $\Delta_r S^\circ$ pour la réaction de dissociation, en phase gazeuse, de l'eau en dihydrogène et dioxygène.

III.2.3 Influence de la température sur les grandeurs de réaction

Constante d'équilibre - relation de Van't Hoff

Définition : Relation de VAN'T HOFF

La relation de VAN'T HOFF donne la variation de K_T° suivant la température de la réaction. Cette relation est :

$$\frac{d \ln(K_T^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Démonstration (non exigible) :

Nous avons vu précédemment que

$$\ln(K_T^\circ) = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$$

Or : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$, donc

$$\ln(K_T^\circ) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

En dérivant l'expression précédente par rapport à la température T , on obtient la relation de VAN'T HOFF :

$$\frac{d \ln(K_T^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Même si la démonstration précédente ne le laisse pas paraître, cette expression est également valable **hors approximation d'Ellingham**. Cette relation, très importante en pratique, permet de déterminer par une simple intégration la valeur d'une constante d'équilibre à une température T_1 connaissant $\Delta_r H^\circ(T_1)$ et $K_{T_0}^\circ$ à une température T_0 donnée.

Application : Soit la réaction d'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre :



Q1. Que peut-on dire du signe de l'entropie molaire de réaction si la réaction s'effectue dans le sens direct ?

Q2. Pour $\theta_1 = 767^\circ\text{C}$, et sous une pression de 1 bar, la constante d'équilibre de la réaction vaut $K^\circ(\theta_1) = 1$. Que vaut cette constante d'équilibre à la température $\theta_2 = 563^\circ\text{C}$?

Compléments non exigibles : relations de Kirchhoff

Il est possible de déterminer les dépendances en température de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à partir des capacités thermiques molaires standard à pression constante, $\Delta_r C_p^\circ$. On obtient les expressions :

- 1^{ère} relation de KIRCHHOFF :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ$$

C'est cette relation que nous avons implicitement utilisé lors de l'établissement de l'approximation d'ELLINGHAM au chapitre précédent.

- 2^{nde} relation de KIRCHHOFF :

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$$

III.2.4 Bilan : calcul de $\Delta_r G^\circ$

Le calcul de l'enthalpie libre standard de réaction peut se faire de différentes manières.

À partir des tables thermodynamiques

On utilise alors la relation $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

À partir d'autres réactions

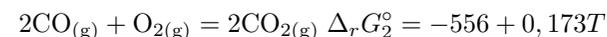
Lorsque la réaction R étudiée peut être décomposée en i sous-réactions R_i dont les valeurs de $\Delta_r G_i^\circ$ sont connues, on peut calculer $\Delta_r G^\circ$ par combinaison linéaire de ces réactions :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \rho_i \Delta_r G_i^\circ$$

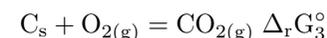
avec ρ_i les coefficients de la combinaison linéaire $R = \sum_i \rho_i R_i$.

Application : oxydation du carbone

L'oxydation du carbone fait intervenir les deux réactions suivantes :



En déduire l'enthalpie libre de réaction de :



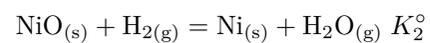
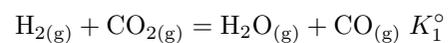
À partir de la constante de réaction

Si seules les $K_{T,i}^\circ$ sont connues, on peut retrouver la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à partir des relations :

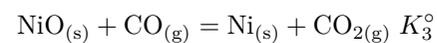
- $\Delta_r G^\circ + RT \ln(K_T^\circ) = 0$
- $K_T^\circ = \prod_i (K_{T,i}^\circ)^{\nu_i}$

Application : réduction du Nickel

La réduction du Nickel peut se faire par le monoxyde de carbone. Cette réaction peut se décomposer selon les deux réactions suivantes :



Donner la constante d'équilibre de la réaction :



Chapitre IV

CH - Optimisation d'un procédé chimique

Pré-requis

- Enthalpie libre de réaction
- Évolution d'un système soumis à une réaction chimique

Objectifs

Notions et contenus	Capacités exigibles
Optimisation d'un procédé chimique : <ul style="list-style-type: none">• par modification de la valeur de K° ;• par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

Introduction

Dans le précédent chapitre, nous avons déterminé les critères d'évolution d'un système chimique connaissant son enthalpie libre de réaction. Nous allons désormais nous intéresser à l'impact des conditions expérimentales sur cet équilibre, dans l'objectif de déduire les paramètres-clés de l'optimisation d'un procédé industriel.

IV.1 Paramètres d'influence de l'équilibre chimique

IV.1.1 Paramètres intensifs indépendants décrivant un équilibre chimique

Cette notion a déjà été abordée pour un corps pur en équilibre sous différentes phases (cf. chapitre "Enthalpie libre d'un système thermodynamique"). Nous étendons cette notion à la réaction chimique.

Propriété : Paramètres intensifs indépendants décrivant un équilibre chimique

La détermination du **nombre maximal de paramètres intensifs indépendants** décrivant un équilibre nécessite la connaissance des paramètres intensifs décrivant cet équilibre et les relations qui existent entre eux.

Pour déterminer le nombre p de paramètres intensifs et indépendants (PII) d'un système, on commence par recenser le nombre X de paramètres intensifs constituant cet équilibre, et on lui soustrait le nombre Y de relations les liant :

$$p = X - Y$$

- X est le nombre de **paramètres intensifs** constituant le système.
De manière générale P et T sont deux paramètres intensifs à toujours prendre en compte dans le calcul de p . Les autres paramètres intensifs sont liés à la **composition du système** : il peut s'agir de la fraction molaire ou massique x_i des i espèces présentes dans la réaction, ou de leurs pressions partielles dans le cas d'espèces gazeuses ;
- Y le nombre de relations liant ces paramètres.

IV.1.3 Facteurs d'équilibre

Définition : Facteur d'équilibre

Une analyse systématique de la réaction doit être menée afin d'identifier les facteurs d'équilibre.

IV.2 Équilibre et rupture d'équilibre

IV.2.1 Définition

Suivant les cas, la modification d'un paramètre intensif ou plus n'entraîne pas toujours le déplacement de l'équilibre chimique dans un sens ou dans l'autre, mais modifie l'équilibre.

Définition : Déplacement et rupture d'un équilibre chimique

On parle de **déplacement d'équilibre** lorsque la modification d'un paramètre intensif conduit à un nouvel état d'équilibre.

On parle de **rupture d'équilibre** lorsque la modification d'un paramètre intensif conduit à la disparition d'un des constituants, et l'établissement d'un nouvel équilibre.

IV.2.2 Exemples

Réaction acide-base à $P = P^\circ$: acide éthanoïque et eau

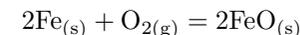
Équation de la réaction :

Calcul du nombre de PII :

Conclusion :

Oxydation d'un métal par le dioxygène : exemple du fer

On étudie l'oxydation du fer par O_2 :



où les phases solides sont considérées **non-miscibles**, c'est-à-dire que chaque solide est considéré pur.

Calcul du nombre de PII :

Études de différents cas : Supposons que l'expérimentateur fixe par lui-même la température ET la pression en dioxygène, $p_{O_2(g)}$: l'enthalpie libre de réaction s'écrit alors :

Trois situations peuvent être observées :

-
-
-

Conclusion :

IV.2.3 Conclusion : déplacement et rupture d'équilibre

La rupture d'équilibre peut être intéressante lorsque l'on souhaite une **transformation totale** (exemple : oxydation du métal, évaporation lors d'une estérification...). Ceci est principalement observable dans les systèmes décrit par un nombre de PII faible (0 ou 1). Au-delà, le nombre de paramètres à fixer **devient souvent trop important** pour l'expérimentateur. Il y aura alors plus souvent déplacement de l'équilibre.

Dans le cas des systèmes ne contenant que des phases gazeuses ou des solutions, l'équilibre est toujours réalisé (nombre de PII élevé). En revanche, en présence de phases condensées (autre que les solvants), une rupture d'équilibre peut être observée.

IV.3 Influence des paramètres T et P sur un équilibre chimique

IV.3.1 Rappels

- $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ}\right)$: évolution sens direct pour $Q < K^\circ$,
évolution sens inverse pour $Q > K^\circ$

- Loi de VAN'T HOFF (cf. chapitre "équilibre chimique") : $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

IV.3.2 Influence de la température

On utilise pour cela la loi de VAN'T HOFF. Étudions l'évolution de la constante d'équilibre K° quand la température augmente dans les cas où la réaction est exothermique ou endothermique **dans le sens direct de la réaction**.

- réaction **endothermique** :
- réaction **exothermique** :

Conclusion : Influence de T sur un équilibre chimique

IV.3.3 Influence de la pression

On distingue ici le cas des **espèces en solution** et des **espèces en phase gazeuse**. Le quotient de réaction s'écrit, sous une pression P :

$$Q = \prod_{i, \text{gaz}} \left(x_i \frac{P}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \cdot \prod_{j, \text{soluté}} (a_j)^{\nu_j}$$

soit :

$$Q = \left(\prod_{i, \text{gaz}} x_i^{\nu_i} \cdot \prod_{j, \text{soluté}} (a_j)^{\nu_j} \right) \left(\frac{P}{p^\circ} \right)^{\Delta_r \nu_g}$$

avec $\Delta_r \nu_g$ défini comme la **somme des coefficients stœchiométriques algébriques des espèces gazeuses du milieu réactionnel**.

Influence de $\Delta_r \nu_g$ sur l'évolution d'un système :

Si le système est initialement à l'équilibre, alors :

— pour $\Delta_r \nu_g > 0$:

— pour $\Delta_r \nu_g < 0$:

IV.3.4 Conclusion : principe de modération de Le Chatelier**Principe de modération de Le Chatelier**

Le déplacement d'un équilibre sous l'effet d'une contrainte se fait de manière à s'opposer à cette contrainte et ainsi d'en modérer l'effet.

Le principe de LE CHATELIER est un **principe de modération**.

Par exemple, **l'augmentation de la température** d'un équilibre physicochimique déplace celui-ci dans le sens **endothermique** : la température augmente, mais plus faiblement qu'en l'absence d'équilibre chimique initial. Le raisonnement est le même pour la **pression** : **une augmentation** de celle-ci s'accompagne du déplacement de l'équilibre dans le sens de **la consommation des gaz afin de modérer cette augmentation de pression**.

IV.4 Influence des paramètres de composition

L'ajout ou le retrait d'un composant du système siège de la réaction chimique **modifie l'équilibre de celui-ci**. Ce composant peut être **acteur** de la réaction chimique, ou au contraire **spectateur**.

Le moyen le plus sûr d'évaluer l'impact de l'ajout d'un composant dans le système est **d'observer la variation du quotient réactionnel**.

IV.4.1 Ajout d'un composant inactif**Gaz inactif**

Exercice : Soit Q le quotient de réaction. Pour une réaction mettant en jeu des gaz, Q prend la forme :

$$Q = A \prod_{i,\text{gaz}} \left(\frac{n_i P}{n_{\text{gaz}} P^\circ} \right)^{\nu_i} = A \prod_{i,\text{gaz}} (n_i^{\nu_i}) \left(\frac{P}{n_{\text{gaz}} P^\circ} \right)^{\Delta_r \nu_g}$$

Q1. Déterminer l'évolution de Q par ajout d'un composant inactif à pression constante :

Conclusion : impact de l'ajout d'un gaz inactif

Q2. Comment évolue Q lors de l'ajout d'un gaz inactif à volume constant ?

Ajout de solvant

On note C_i la concentration du soluté i de la solution. L'ajout de solvant augmente le volume V de la solution ; le quotient de réaction s'écrit dans ce cas :

$$Q = A \prod_{\text{solutés}} \left(\frac{C_i}{C^\circ} \right) = A \left(\prod_{\text{solutés}} n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{1}{V C^\circ} \right)^{\sum \nu_i}$$

Conclusion :

Cette relation est connue sous le nom de loi d'OSTWALD : **la dilution augmente la dissociation (d'un acide, d'un précipité).**

IV.4.2 Ajout d'un constituant actif

Constituant en phase condensée pure

En situation d'équilibre, l'ajout d'un constituant **non miscible** n'a aucun effet sur le système car **l'activité de ce constituant est égal à l'unité** et indépendant de la quantité de matière.

Attention : Il faut que l'équilibre soit établi. Si le constituant est absent de l'équilibre initial, l'ajout aura vraisemblablement une incidence sur l'évolution du système.

Espèce gazeuse active

Exprimons le quotient réactionnel en faisant apparaître la quantité de l'espèce gazeuse j concernée par la modification (ajout ou extraction).

$$Q = A \left(\prod_{i \neq j} (n_i^{\nu_i}) \right) (n_j^{\nu_j}) \left(\frac{P}{n_{gaz} P^\circ} \right)^{\Delta_r \nu_g}$$

Conclusion : incidence de l'ajout d'un gaz actif :

Espèce active en solution

Le quotient de réaction Q s'écrit :

$$Q = A \left(\prod_{i, \text{solutés} \neq j} n_i^{\nu_i} \right) (n_j^{\nu_j}) \left(\frac{1}{VC^\circ} \right)^{\sum_{\text{solutés}} \nu_i}$$

Conclusion : incidence de l'ajout d'une espèce active en solution :

Attention ! On a négligé la variation de volume. Dans le cas où la dilution occasionnée n'est pas négligeable, celle-ci peut éventuellement contrebalancer l'ajout de l'espèce active.

IV.4.3 Conclusion

Le nombre de paramètres à prendre en compte étant très important, **il est souvent difficile de définir des règles absolues**. Il est donc plus sûr de **procéder au cas par cas en fonction du procédé étudié**.

Par ailleurs, l'optimisation de procédés industriels répond également à **d'autres exigences que les exigences thermodynamiques** : cinétique de la réaction (emploi ou non d'un catalyseur), coût de production, impacts environnementaux...

Chapitre V

CH - Procédés industriels continus

Pré-requis

- Description thermodynamique d'un système chimique
- Cinétique de réaction

Objectifs

Notions et contenus	Capacités exigibles
Opérations unitaires d'un procédé	Exploiter un schéma de procédé légendé pour identifier les différentes opérations unitaires.
Procédés discontinus ou continus.	Identifier un procédé discontinu ou continu.
Procédés continus en régime stationnaire : débit de matière en masse et en quantité de matière, bilan de matière.	Effectuer un bilan de matière sur une espèce chimique à partir de données sur les compositions et les débits entrants et sortants.
Modèle du réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas d'un écoulement de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique.

Objectifs

Notions et contenus	Capacités exigibles
Taux de conversion d'un réactif. Temps de passage.	Relier le taux de conversion du réactif au temps de passage pour une transformation de loi de vitesse de réaction donnée.
Modèle du réacteur chimique en écoulement piston isotherme en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie du réacteur ; dimensionnement d'un réacteur en écoulement piston.	Établir un bilan de quantité de matière sur une espèce chimique. Relier le taux de conversion en sortie d'un réacteur en écoulement piston et le temps de passage pour une transformation modélisée par une loi de vitesse donnée.
Bilan énergétique sur un réacteur parfaitement agité continu en régime stationnaire dans le cas de débits volumiques égaux à l'entrée et à la sortie.	Effectuer un bilan énergétique sur un réacteur ouvert afin d'établir une relation entre les températures d'entrée et de sortie, le taux de conversion et le flux thermique éventuellement échangé. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation, déterminer le(s) point(s) de fonctionnement (température et taux de conversion) d'un réacteur ouvert siège d'une transformation modélisée par une réaction isotherme unique et en discuter la stabilité.

Introduction

Un protocole de synthèse réalisé et validé en laboratoire peut conduire à un développement à l'échelle industrielle. Ce changement d'échelle nécessite d'adapter le protocole afin de le rendre le plus rentable et le plus productif possible. L'objectif de ce chapitre est d'aborder la synthèse industrielle de composés en prenant en compte les contraintes expérimentales (circulation permanente de réactifs et de produits, ou non), thermodynamiques et cinétiques.

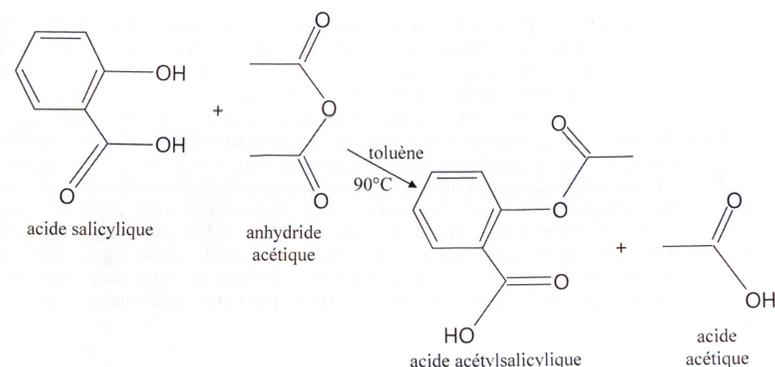
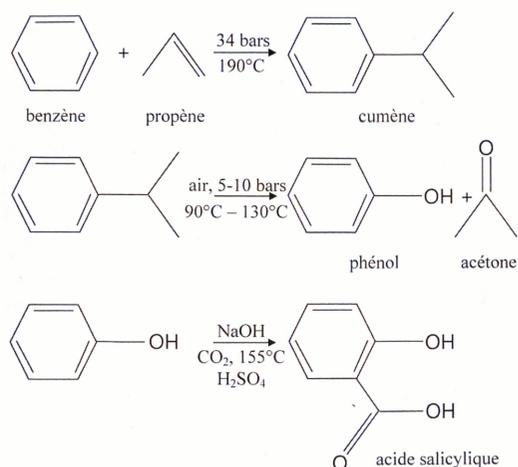
V.1 Généralités sur les procédés chimiques

V.1.1 Exemple de procédé industriel : la synthèse de l'aspirine

Conditions de synthèse et chiffres

L'aspirine, ou acide acétylsalicylique, est un médicament aux propriétés antalgiques (diminue la douleur), antipyrétiques (il combat la fièvre) et anti-inflammatoires. C'est l'un des médicaments les plus produits au monde, avec une production annuelle mondiale d'environ 40 000 tonnes. Depuis 2010, le groupe chimique lyonnais Novacap est le premier producteur mondial d'aspirine.

Cette molécule est produite à partir du phénol, un sous-produit de l'industrie pétrochimique. Les étapes de la synthèse globale, partant de la production de phénol à la synthèse de l'aspirine, sont présentées ci-dessous.



Les conditions opératoires de synthèse sont indiquées au-dessus des flèches de réaction. Ainsi :

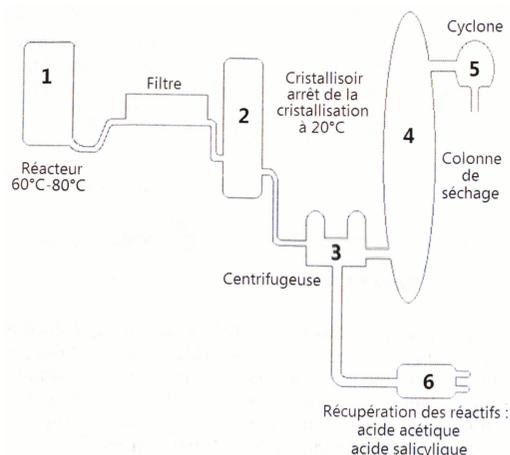
- la synthèse du cumène se fait à partir du benzène et du propène (issus de l'industrie pétrochimique) mélangés à 34 bars et 190°C . Cette réaction est exothermique ($\Delta_r H^{\circ} \simeq -110 \text{ kJ mol}^{-1}$), l'augmentation de température peut donc se faire *in situ*. Le rendement de synthèse, c'est-à-dire la quantité de matière de cumène produite pour une quantité de matière de réactif donné, est de 97% par rapport au benzène et 91% par rapport au propène ;
- le phénol s'obtient par oxydation du cumène dans l'air sous pression de 5 à 10 bars, à une température comprise entre 90°C et 130°C , à $pH = 10$. La réaction est exothermique ($\Delta_r H^{\circ} \simeq -120 \text{ kJ mol}^{-1}$). Le rendement est de 90%. L'acétone, solvant organique d'importance, est un sous-produit de synthèse hautement valorisable. À la fin de cette étape, 0,872 t de benzène et 0,470 t de propylène donnent 1,310 t de cumène qui donne à son tour 1 t de phénol et 0,612 t d'acétone ;
- le phénol pur est mélangé à une quantité stoechiométrique de soude NaOH pour obtenir du phénolate de sodium et de l'eau. Cette dernière est évaporée sous vide, le phénolate de sodium broyé et on injecte du $\text{CO}_2(\text{g})$ dans le milieu réactionnel, à 5 bars et sous 155°C pour former du salicylate de sodium et en phénol, qui peut être réutilisé dans la synthèse initiale. le salicylate de sodium est dissous dans l'eau, décoloré au charbon actif puis réagit en milieu très acide (acide sulfurique concentré) pour former l'acide salicylique ;
- ce dernier composé est mélangé à de l'anhydride acétique dans du toluène, le tout chauffé à reflux à 90°C pendant 20 heures, donnant l'aspirine. Le milieu de synthèse doit être acide, ce qui est favorisé par la production d'acide acétique en cours de réaction. L'acide acétylsalicylique est ensuite précipité par refroidissement de la solution, filtré, rincé puis séché, avant d'être traité pour se présenter sous la forme galénique requise (sachet, pilule...)

Finalement, le rendement global de synthèse de l'aspirine à partir du phénol, i.e. la masse

d'aspirine réellement obtenue sur la masse d'aspirine maximale que l'on peut obtenir, atteint 88.3% lorsqu'on travaille dans les conditions optimales de synthèse.

Technique de production à l'échelle industrielle

Pour réaliser la synthèse de l'aspirine à grande échelle en un même endroit, il faut dimensionner les structures de production en conséquence. Le schéma global d'une usine de production type est donnée ci-dessous :



- 1 : chaîne de synthèse
- 2 : phase de cristallisation
- 3 : séparation solide/liquide
- 4 : colonne de séchage
- 5 : séparation gaz/solide
- 6 : zone de mise en forme

La synthèse de l'aspirine, bien qu'utilisant des produits dérivés de l'industrie pétrochimique dont l'impact sur l'environnement est élevé (production de gaz à effets de serre, dégagement de chaleur par incinération des gaz d'hydrocarbure...), présente de nombreux avantages recherchés par la chimie verte : exploitation de réactions exothermiques permettant d'augmenter la température du milieu réactionnel sans chauffage extérieur supplémentaire ; les produits de base sont des sous-produits de l'industrie pétrochimique, diminuant les besoins de traitement de ces "déchets" ; fabrication de composé favorisant la mise en œuvre de la synthèse (acide acétique, phénol).

V.1.2 Opérations unitaires

Nous observons qu'un certain nombre d'étapes doivent être suivies lors de la synthèse de l'aspirine, chacune constituant une opération unitaire de la synthèse industrielle de

cette molécule : préparation des réactifs, réaction proprement dite, extraction/séparation des produits de réaction, conditionnement (séchage, purification...). La synthèse du produit, la recristallisation, le séchage, la filtration, la distillation... sont autant d'exemples d'**opérations unitaires**.

Définition : Opérations unitaires d'un procédé chimique

Une opération unitaire est une opération fonctionnelle élémentaire d'un procédé chimique.

Il s'agit donc d'une étape de la synthèse de l'espèce chimique considérée, servant en général au transfert de composés chimiques d'une phase à une autre, via un procédé composé d'une unité de séparation, nécessitant donc une installation spécifique.

Les opérations unitaires sont classées en différentes catégories :

Opération unitaire	Rôle	Exemple d'appareillage
Broyage	réduction de la granulométrie	concasseur
Mélange	obtention d'un mélange homogène et stable	mélangeur liquide/liquide
Transport de fluide	transport des liquides et des gaz	pompes, compresseurs
Réaction	mise en contact des réactifs	réacteurs chimiques (phase homogène ou hétérogène)
Distillation	séparation de liquides (par point d'ébullition)	distillateur à plateaux
Cristallisation	solidification	cristallisateur
Filtration	séparation d'une phase solide d'un fluide	filtre

V.2 Bilans de matière d'un procédé chimique

Deux catégories de procédés industriels se distinguent :

- le système fermé, i.e. **sans échange de matière** : on l'appelle aussi production par lots, ou discontinue ;
- le système ouvert, i.e. **dans lequel les constituants de la réaction circulent** : c'est une production en continue.

Le bilan de quantité de matière s'effectue différemment selon les procédés étudiés.

V.2.1 Procédés discontinus : le réacteur fermé (batch reactor)

Bilan de quantité de matière

Un réacteur est fermé au sens thermodynamique du terme : il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur. Les réactifs sont introduits à l'instant $t = 0$ dans le réacteur, et on étudie la composition du milieu réactionnel à un instant t donné. Il s'agit de la réaction chimique standard qu'on effectue en TP de chimie (réaction dans un bécher avec agitation magnétique, par exemple).

Pour dresser le bilan de matière de la réaction dans un tel réacteur, on effectue un tableau d'avancement de la réaction. L'avancement ξ de la réaction est la variable naturelle pour décrire l'état d'un système soumis à une réaction chimique car elle concerne toutes les quantités de matière des composés présents dans le milieu réactionnel. Cependant, d'un point de vue industriel, on préfère utiliser le taux de conversion X d'un réactif clé, souvent le réactif limitant.

Définition : taux de conversion

Le taux de conversion X d'un réactif clé (ou réactif limitant) dont la quantité de matière à l'instant t est notée $n(t)$, est défini par :

$$X = \frac{n(t=0) - n(t)}{n(t=0)}$$

Exemple : Soit la réaction d'oxydation des ions I^- (iodures) par les ions $S_2O_8^{2-}$ (peroxodisulfates), supposée s'effectuer en système fermé.

Q1. Écrire l'équation-bilan de la réaction sachant que les couples oxydant/réducteur intervenant sont I_3^-/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$.

Q2. Réaliser le tableau d'avancement de cette réaction pour un instant t quelconque. On notera n_0 et n_1 les quantités de matière initiale en I^- et en $S_2O_8^{2-}$ respectivement, et ξ l'avancement de la réaction. On supposera les quantités de matière initiales des produits de réaction nulles.

Q3. Réécrivez le bilan de matière à l'instant t à l'aide du taux de conversion X en ions iodures.

Cinétique de la réaction

Le taux de conversion dépend de l'instant t d'observation. Cette dépendance est déterminée en analysant la cinétique de la réaction hors-équilibre. À l'équilibre de la réaction, le taux de conversion a atteint sa valeur maximale pour la réaction donnée.

Définition : vitesse volumique d'une réaction chimique

On définit la vitesse volumique d'une réaction chimique par :

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Cette vitesse de réaction est supposée homogène dans tout le milieu réactionnel. Cela est rendu possible en agitant continuellement celui-ci : on parle de **réacteur parfaitement agité**.

Exercice : On suppose que l'on travaille en excès de $S_2O_8^{2-}$, si bien que sa concentration est supposée indépendante du temps. La vitesse de réaction r s'exprime donc sous la forme $r = k[I^-]^a(t)$ avec a l'ordre partiel de réaction en I^- et $[I^-](t) = \frac{n_{I^-}(t)}{V}$. Déterminer l'équation différentielle portant sur le taux de conversion X .

Rappel : on peut également définir les vitesses d'apparition d'un produit ou de consommation d'un réactif : en reprenant une équation bilan de la forme $\sum_i \nu_i A_i = 0$, avec A_i

un constituant du mélange et ν_i sachant que $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, il vient :

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

avec $[A_i]$ la concentration molaire de l'espèce A_i .

V.2.2 Procédés continus : le réacteur parfaitement agité (RPA)

Nécessité d'un réacteur ouvert

Lorsque de grandes quantités de matière doivent être produites, il n'est pas toujours approprié de travailler avec un réacteur fermé. En effet, celui-ci fonctionne par définition de manière discontinue : on introduit les réactifs dans le réacteur, on attend que la réaction se fasse, puis on vidange pour récupérer les produits de réaction et les réactifs résiduels. Cette alternance de temps de production et de temps d'arrêt n'est pas souhaitable, d'où la recherche de procédés continus, basés sur des **systèmes ouverts**.

Dans ces systèmes, il y a un écoulement de fluide aux entrées et sorties du réacteur. Ses performances sont évaluées par trois bilans :

- un **bilan de matière par espèce**, qui prend en compte la cinétique de la réaction ;

- un **bilan de quantité de mouvement**, afin d'évaluer les caractéristiques hydrodynamiques du réacteur (présence de pertes de charges, par exemple) ;
- un **bilan d'énergie** associé aux aspects thermodynamiques de la transformation.

Les performances du réacteur passent par un bon dimensionnement qui doit prendre en compte ces trois bilans. Nous étudions ci-après les étapes classiques pour établir un bilan de matière pour un réacteur ouvert.

Bilan de matière

On cherche à établir l'évolution au cours du temps de la quantité de matière d'une espèce A présente dans le milieu réactionnel. Sa variation entre deux instants t et $t + dt$ infiniment proche est :

$$n_A(t + dt) - n_A(t) = \frac{dn_A}{dt} dt$$

à l'ordre 1 en dt .

Définition : débit d'accumulation

Le débit d'accumulation d'une espèce A est la grandeur $\frac{dn_A}{dt}$.

Si $\frac{dn_A}{dt} > 0$, il y a enrichissement en A . Sinon, il y a appauvrissement. En régime stationnaire, $n_A(t)$ est constante donc :

$$\frac{dn_A}{dt} = 0$$

La quantité $n_A(t)$ est susceptible de varier selon trois modalités :

- l'existence d'un flux de quantité de matière de A en entrée du réacteur, noté $F_{A,e}$ (en mol s^{-1}) ;
- l'existence d'un flux de quantité de matière de A en sortie du réacteur, noté $F_{A,s}$ (en mol s^{-1}) ;
- la cinétique de la réaction se déroulant dans le réacteur : si V est son volume, et si A ne participe qu'à une seule réaction chimique, alors $r = \frac{1}{\nu_A V} \left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{cin}}(t)$ donc

$$\left(\frac{dn_A}{dt} \right)_{\text{cin}}(t) = \nu_A V r$$

Le bilan de matière s'écrit finalement :

En divisant par le volume de réacteur V , en introduisant la concentration de l'espèce A , C_A et les débits molaires par unité de volume entrant et sortant $D_{A,e} = \frac{F_{A,e}}{V}$ et $D_{A,s} = \frac{F_{A,s}}{V}$:

avec C_A en mol m^{-3} et D_A en $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

La composition d'un réacteur ouvert peut être analysée de manière analogue à celle d'un réacteur fermé : on réalise un tableau d'avancement mais au lieu de regarder l'évolution au cours du temps, ce qui n'aurait pas de sens en cas de régime stationnaire, on regarde l'entrée et la sortie du réacteur. La grandeur pertinente à reporter n'est donc plus la quantité de matière des chaque espèce, mais leur débit molaire en entrée et en sortie. Si l'on reprend l'exemple de l'oxydation des ions I^- :

	I^-	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I_3^-	SO_4^{2-}
Entrée (analogue à E.I. en réacteur fermé)				
Sortie (analogue à E.F. en réacteur fermé)				

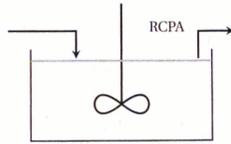
avec F_0 et F_1 les flux molaires de I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ respectivement.

V.3 Aspects cinétiques d'un procédé continu

V.3.1 Réacteur parfaitement agité

Présentation du dispositif

Nous avons vu que le RPA est une unité de production chimique qui prend en entrée les flux de réactifs, et délivre en sortie un flux contenant un mélange des produits de réaction et des restes de réactifs. Le symbole du RPA est donné ci-dessous :



On effectue les hypothèses simplificatrices suivantes :

- le réacteur étant parfaitement agité, la concentration des espèces en solution ainsi que la température du milieu réactionnel dans le réacteur sont homogènes ;
- le réacteur fonctionne de manière stationnaire, les concentrations des espèces dans le réacteur ainsi que les débits d'entrée et de sortie sont indépendants du temps ;
- la composition du fluide **de sortie** est la même que celle du milieu réactionnel.

Ce dernier point est important : dans le modèle du RPA, il y a discontinuité des concentrations entre le flux d'entrée et le milieu réactionnel.

Définition : Concentrations dans un RPA

Dans un RPA, les concentrations des diverses espèces présentes dans le milieu réactionnel sont identiques à celles du flux **sortant**.

Temps de passage dans un RPA

Définition : temps de passage

Soit un RPA de volume V alimenté avec un débit **total** entrant Q_e . Le temps de passage τ est donné par :

$$\tau = \frac{V}{Q_e}$$

Ce temps de passage n'a en général pas de lien avec le temps de transit effectif des espèces chimiques de la réaction dans le réacteur. Il sert avant tout à aider au dimensionnement du réacteur.

Relation entre le temps de passage et le taux de conversion

On se place en régime permanent, pour l'espèce A que l'on suppose subir une réaction unique de stoechiométrie simple :



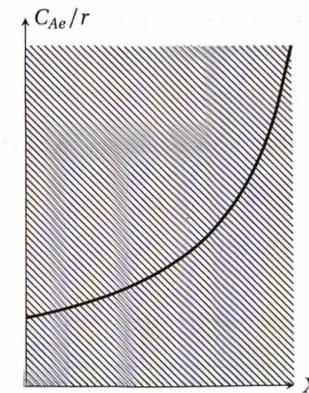
Le débit volumique d'espèce en entrée est noté Q_e , celui en sortie Q_s . Pour un réacteur parcouru par des liquides, donc des phases condensées incompressibles, on aura $Q_e = Q_s$.

Exercice : montrer que dans ces conditions, le temps de passage τ s'écrit :

$$\tau = \frac{C_{A,e}}{r} X$$

avec $C_{A,e}$ la concentration de l'espèce A en entrée du réacteur et r la vitesse de la réaction.

Le temps de passage peut s'interpréter à partir du graphique donnant $\frac{C_{A,e}}{r}$ en fonction de X . En effet, A étant un réactif, sa concentration va diminuer en cours de réaction : ceci implique que r est une fonction décroissante de X (qui tend vers 1 si la conversion de A est totale), donc $\frac{C_{A,e}}{r}$ est une fonction croissante de X :



Le temps de passage est le produit de $\frac{C_{A,e}}{r}$ par X : il s'agit donc du rectangle de côtés X et $\frac{C_{A,e}}{r}$, zone hachurée sur la figure précédente. Plus le taux de conversion demandé est grand, plus le temps de passage est important, donc le volume V du réacteur important et/ou le débit d'entrée Q_e faible.

Complément : expression de τ pour une cinétique d'ordre 1

Dans le cas d'une cinétique d'ordre 1 en A : $r = kC_A = kC_{A,s} = kC_{A,e}(1 - X)$. Ainsi :

$$\tau = \frac{C_{A,e}}{kC_{A,e}(1 - X)} X = \frac{X}{k(1 - X)}$$

Cette relation implique que si l'on souhaite un taux de conversion donné, il faut dimensionner correctement le réacteur :

- pour un débit d'entrée fixé, il faut ajuster V de manière à obtenir la valeur de τ et donc de X souhaitée ;
- pour un volume de réacteur fixé, il faut alors ajuster Q_e .

On peut également remarquer que le temps de passage devient très grand quand X tend vers 1.

V.3.2 Le réacteur piston

Présentation du réacteur

Le réacteur piston (RP) est un autre type de réacteur continu. Son symbole est le suivant :



Le RP est constitué d'une canalisation traversée par un écoulement stationnaire contenant le mélange réactionnel. La progression de l'écoulement est telle que :

- la réaction a lieu dans la canalisation dans laquelle on injecte en permanence les réactifs en entrée, à débit constant ;
- l'écoulement est stationnaire et unidimensionnel. Une tranche élémentaire de volume δV du fluide en écoulement ne subit aucun mélange avec le fluide en amont ou en aval (pas de transfert diffusif le long de l'axe de l'écoulement) ;
- l'écoulement s'effectue de manière isotherme si bien que la vitesse de réaction n'est modifiée que par la variation de concentrations des constituants du milieu réactionnel ;
- la réaction se fait de proche en proche, la composition du mélange évolue donc spatialement entre l'entrée et la sortie ;
- pour une position donnée dans la canalisation, la composition du mélange est indépendante du temps (régime stationnaire) ;
- on prélève en sortie du réacteur un débit constant de fluide ayant la composition du mélange réactionnel de sortie.

L'absence d'échange de matière entre deux tranches successives d'écoulement implique que le temps de passage est le même pour tous les constituants du mélange : le RP peut être vu comme une mise en cascade d'un très grand nombre de RPA.

Bilan de matière et temps de passage dans un RP

Pour effectuer un bilan de matière dans un tel réacteur, nous allons étudier une tranche infinitésimale d'écoulement comprise entre les abscisses x et $x + dx$ dans une canalisation

de section S . Pour simplifier, nous considérons toujours que l'équation-bilan de la réaction s'écrit $A \rightarrow \text{Produits}$. A est injecté à l'entrée du réacteur avec un flux molaire $F_{A,e}$.

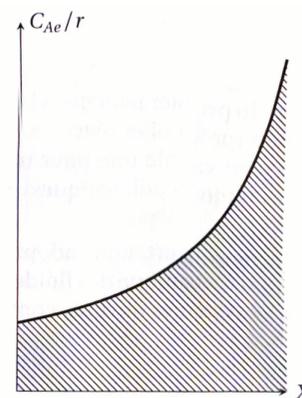
Schéma du système

Exercice : à l'aide d'un bilan de matière sur le système, montrer qu'en régime stationnaire d'écoulement le taux de conversion s'écrit :

$$\tau = \int_0^{X_s} \frac{C_{A,e}}{r} dX$$

avec X_s le taux de conversion en sortie du RP.

τ est donc l'aire sous la courbe représentative de $\frac{C_{A,e}}{r}$ en fonction de X . Cette aire est nécessairement inférieure au rectangle de surface $\frac{C_{A,e}}{r} X$ qui définissait le temps de passage dans un RPA.



Conclusion : temps de passage dans un RP

Pour les mêmes conditions d'entrée et un même taux de conversion, un RP est équivalent à un RPA de volume plus faible que le volume du RP.

On peut interpréter ce résultat en se rappelant que pour un RPA, la concentration de l'espèce A dans le réacteur est celle du flux de sortie : elle est donc plus faible qu'en entrée car A a été consommée. La vitesse de réaction $r = kC_A^a$ ($a \geq 0$ entier, ordre de la réaction) est donc minimale. Dans un RP, la vitesse est maximale en entrée et diminue progressivement jusqu'à atteindre sa valeur minimale en sortie : elle est donc "en moyenne" plus élevée que dans un RPA, d'où un temps de passage amoindri pour deux réacteurs aux mêmes caractéristiques (même volume, même débit d'entrée, même taux de conversion).

Exercice : déterminer l'expression du temps de passage dans un RP soumis à une réaction d'ordre 1.

V.4 Etude thermique d'un réacteur ouvert

V.4.1 Bilan d'énergie thermique

Un réacteur ouvert est supposé posséder une entrée et une sortie. On peut alors appliquer le premier principe de la thermodynamique en système ouvert, ou premier principe industriel, au réacteur contenant le milieu réactionnel :

$$\Delta h + \Delta e_c + \Delta e_p = w_u + q$$

avec w_u le travail utile massique apporté par l'agitation et q le transfert thermique massique apporté par un système extérieur au milieu réactionnel (chauffage ou système de refroidissement).

En négligeant les variations d'énergie cinétique massique et d'énergie potentielle massique entre l'entrée et la sortie du réacteur, le ppi s'écrit $\Delta h = w_u + q$ soit, en considérant que les masses de fluide entrant et sortant pendant une durée donnée sont égales (régime stationnaire d'écoulement) :

$$\Delta H = H_s - H_e = \delta W_u + \delta Q$$

Pour évaluer $\Delta H = H_s - H_e$, nous allons reprendre le bilan de matière effectué lors de l'étude des réacteurs ouverts. On suppose que le réacteur est siège d'une réaction chimique dont l'équation bilan est $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$.

On étudie l'évolution dans le temps de l'espèce A , réactif limitant de cette réaction ($\nu_A < 0$ car c'est un réactif). Son taux de conversion est donné par :

$$X_A = \frac{F_{A,e} - F_{A,s}}{F_{A,e}}$$

Pour l'espèce A_i de la réaction, le flux molaire est lié à celui de A par le bilan de matière effectué dans la première partie de ce chapitre :

$$F_{i,s} = F_{i,e} - \frac{\nu_i}{\nu_a} F_{A,e} X_A$$

Il existe aussi des espèces inertes, présentes dans le milieu réactionnel mais qui ne participent pas à la réaction (par exemple, le solvant eau). Ces espèces sont introduites avec un flux molaire $F_{I,e}$ identique à leur flux de sortie $F_{I,s}$ car leurs quantités de matière ne varient pas dans le réacteur. Ainsi : $F_{I,e} = F_{I,s} = F_I$.

Le tableau suivant récapitule les conditions de fonctionnement du réacteur ouvert d'un point de vue thermodynamique :

	entrée	sortie
Température	T_e	T_s
Flux molaires (espèces A_i)	$F_{i,e}$	$F_{i,s}$
Enthalpies molaires partielles (espèces A_i)	$H_{m,i}(T_e)$	$H_{m,i}(T_s)$
Flux molaires (espèces inertes)	F_I	F_I
Enthalpies molaires partielles (espèces inertes)	$H_{m,I}(T_e)$	$H_{m,I}(T_s)$

Dans le cas de phases condensées (écoulements de solutions liquides), la variation d'enthalpie molaire partielle entre l'entrée et la sortie s'écrit, pour chaque espèce :

$$H_{m,s} - H_{m,e} = C_{p,m}(T_s - T_e)$$

avec $C_{p,m}$ la capacité thermique molaire à pression constante de l'espèce considérée.

Exercice : Montrer que le bilan thermique peut s'écrire :

$$Q_e \rho \bar{c}_p (T_s - T_e) - \frac{F_{A,e} X_A}{\nu_a} \Delta_r H(T_s) = \mathcal{P}_u + \mathcal{P}_{th}$$

avec $Q_e \rho \bar{c}_p = F_I C_{p,m,I} + \sum_{i=1}^N F_{i,e} C_{p,m,i}$ (\bar{c}_p en $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$).

En pratique, le terme de puissance apportée par l'agitation est négligeable devant les autres termes du bilan :

$$Q_e \rho \bar{c}_p (T_s - T_e) - \frac{F_{A,e} X_A}{\nu_a} \Delta_r H(T_s) = \mathcal{P}_{th}$$

Deux cas d'étude se présentent alors :

- on désire travailler à température constante ($T_s = \text{constante}$). Cela impose une puissance thermique \mathcal{P}_{th} pour obtenir le taux de conversion X_A désiré;
- le réacteur est en fonctionnement adiabatique. Le bilan thermique, associé au bilan de matière, permet de calculer la température en sortie de réacteur ainsi que le taux de conversion dans les conditions fixées par les industriels.

V.4.2 Aspects cinétiques

Le bilan d'énergie précédent est dépendant du taux de conversion X_A , qui est lui-même associé à la vitesse de la réaction dépendant de la température du milieu réactionnel : il faut donc exprimer cette dépendance pour déterminer la dépendance de X_A avec T .

Pour illustrer, nous supposons une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif A . nous avons montré précédemment que le temps de passage s'écrivait dans ce cas

$$\tau = \frac{X_A}{k(1 - X_A)}.$$

Nous savons également que la constante de vitesse k obéit à la loi d'Arrhénius :

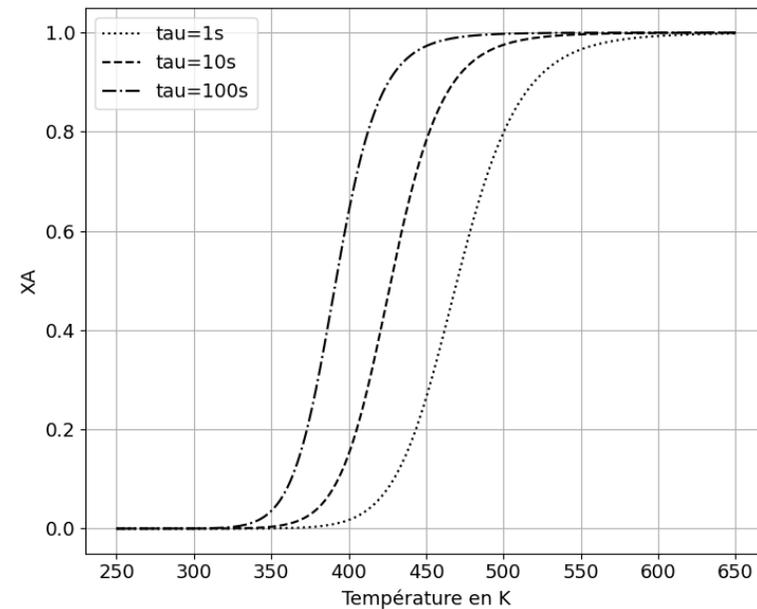
$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

avec k_0 le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation de la réaction en J mol^{-1} .

On obtient donc :

$$X_A = \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau} = k_0\tau \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{1 + k_0\tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

L'évolution de X_A en fonction de T est représentée ci-dessous en prenant $E_a = 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $k_0 = 1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.



Observations :

- quand $T \rightarrow 0$, $X_A \rightarrow 0$;
- quand $T \rightarrow +\infty$, $X_A \rightarrow 1$;
- à T fixée, le taux de conversion est d'autant plus élevé que le temps de passage est long.

Conclusion : bilan d'énergie dans un RPA

On a tout intérêt à travailler avec la température la plus élevée possible, compatible avec le matériel utilisé.

V.4.3 Recherche des points de fonctionnement d'un réacteur adiabatique

Expression de X_A

Nous cherchons à déterminer l'existence d'un point de fonctionnement du système, c'est-à-dire, pour une réaction donnée dans des conditions expérimentales données, un

couple (T, X_A) tel que le système soit à l'équilibre. Nous nous plaçons dans le cas d'un réacteur adiabatique pour lequel la température T du milieu réactionnel, donc du flux de sortie, est un paramètre libre d'évoluer.

Dans ce cas, le bilan thermique effectué précédemment devient :

$$Q_e \rho \bar{c}_p (T - T_e) - \frac{F_{A,e} X_A}{\nu_a} \Delta_r H(T) = 0 \Rightarrow X_A = \frac{\nu_a Q_e \rho \bar{c}_p}{F_{A,e} \Delta_r H(T)} (T - T_e)$$

soit, en posant $\frac{F_{A,e}}{Q_e} = C_{A,e}$:

$$X_A = \frac{\nu_a \rho \bar{c}_p}{C_{A,e} \Delta_r H(T)} (T - T_e) = \gamma (T - T_e)$$

avec $\gamma = \frac{\nu_a \rho \bar{c}_p}{C_{A,e} \Delta_r H(T_s)}$ une constante de la réaction. Le taux de conversion est donc proportionnel à la différence de température entre l'entrée et la sortie.

Deux cas se présentent alors :

- si la réaction est endothermique : $\nu_a < 0$ et $\Delta_r(T) > 0$ donc $\gamma < 0$;
- si la réaction est exothermique : $\nu_a < 0$ et $\Delta_r(T) < 0$ donc $\gamma > 0$.

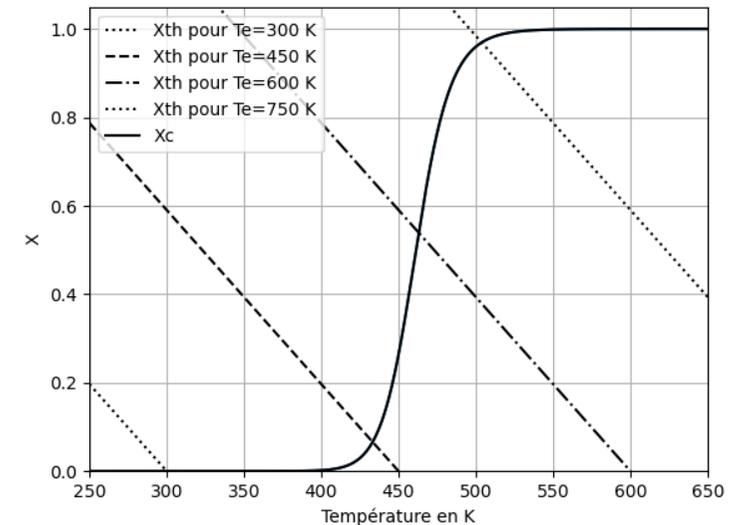
Le point de fonctionnement est donc l'intersection des deux fonctions portant sur X_A :

- le bilan d'énergie donnant $X_A = \gamma(T - T_e)$ et indépendant du temps de passage τ ;

- le bilan de matière donnant $X_A = \frac{k(T)\tau}{1 + k(T)\tau} = k_0 \tau \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{1 + k_0 \tau \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$.

Cas endothermique

On représente les courbes associées aux deux bilans sur le graphique ci-dessous :



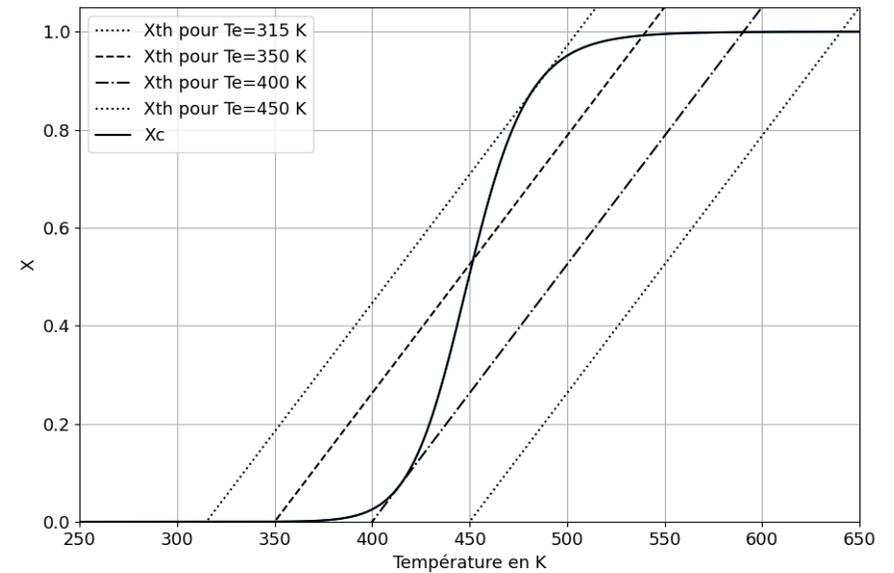
Paramètres de la simulation :

```

1 | R=8.314           # J/mol/K, constante des gaz parfaits
2 | DeltaH0=30000    # J/mol, enthalpie standard de reaction
3 | rho=900          # kg/m3, masse volumique
4 | Cp=2100         # J/kg/K, capacite thermique massique
5 |
6 | # Donnees cinetiques de la reaction d'ordre 1
7 | k0=1e10         # /s, facteur de la constante de vitesse
8 | Ea=90000        # J/mol, energie d'activation
9 |
10 | # Donnees sur les flux
11 | tau=600         # s, duree de passage
12 | V=5.2e-4        # m3, volume du reacteur
13 | Q=V/tau         # m3/s, debit volumique
14 | C0=6e3          # mol/m3, concentration initiale
15 | F0=C0*Q        # mol/s, flux d'entree

```

Interprétation



Cas exothermique

Dans le cas d'une réaction exothermique, la situation est plus complexe. En effet, il y a alors compétition entre les aspects thermodynamiques et cinétiques. On prend par exemple la réaction modélisée par l'ensemble de paramètres indiqués ci-dessous.

Paramètres de la simulation :

```

1  # Donnees thermodynamiques
2  R=8.314          # J/mol/K, constante des gaz parfaits
3  DeltaH0=-60000  # J/mol, enthalpie standard de reaction
4  rho=900         # kg/m3, masse volumique
5  Cp=2100        # J/kg/K, capacite thermique massique
6
7  # Donnees cinetiques de la reaction d'ordre 1
8  k0=1e10        # /s, facteur de la constante de vitesse
9  Ea=110000      # J/mol, energie d'activation
10
11 # Donnees sur les flux
12 tau=600        # s, duree de passage
13 V=5.2e-4       # m3, volume du reacteur
14 Q=V/tau        # m3/s, debit volumique
15 C0=6e3         # mol/m3, concentration initiale de peroxyde
16 F0=C0*Q        # mol/s, flux d'entree

```

On note I_0 le point d'inflexion de la courbe issue du bilan de matière ($X_c(T)$ dans cet exemple). La pente est maximale en ce point : $\alpha = \left(\frac{dX}{dT} \right)_{\max}$.

Analyse du graphique

Cas 1 : $\gamma > \alpha$ (non représenté) :

Cas 2 : $\gamma < \alpha$:

Conséquence pratique

Supposons qu'initialement, $T < T_{e,1}$. Le taux de conversion est faible. On augmente la température : tant que $T < T_{e,2}$, le taux de conversion reste faible. Dès $T = T_{e,2}$, la température du milieu réactionnel varie brutalement (changement de pente de la courbe

cinétique) : elle augmente d'environ 200 K avant de se stabiliser autour du point d'équilibre proche de $X = 1$!

Si l'on diminue de nouveau la température, le taux de conversion reste élevé tant que $T > T_{e,1}$. Dès que $T = T_{e,1}$, la température chute rapidement vers une nouvelle valeur d'équilibre. Les températures comprises entre $T_{e,1}$ et $T_{e,2}$ appartiennent donc à un domaine de bistabilité : on observe un cycle d'hystérésis. Par conséquent, si on veut effectuer une réaction à "faible" température $T_w > T_{e,1}$ mais haut taux de conversion, il faut franchir la température critique $T_{e,2}$ puis refroidir le système à T_w .

Justification de l'instabilité en I (hors-programme) Pour être stable, un point de fonctionnement doit être tel que le surplus d'énergie thermique dégagé par la réaction en cas d'augmentation du taux de conversion est compensé par une consommation d'énergie thermique. Notons dX la variation élémentaire de taux de conversion.

- le surplus d'énergie dégagée par la réaction s'écrit, pour une mole de réactif A :

$$\delta E_{m,rea} = \frac{\Delta_r H}{n_{A,0}} d\xi = \frac{\Delta_r H}{\nu_A} dX = \frac{\Delta_r H}{\nu_A} \left(\frac{dX}{dT} \right)_{cin} dT$$

avec dT la variation élémentaire de température associée à la variation du taux de conversion, et $\left(\frac{dX}{dT} \right)_{cin}$ la pente de la courbe issue du bilan de matière, dépendant de la cinétique de la réaction ;

- le surplus d'énergie consommée par le système par mole de réactif s'écrit :

$$\delta E_{m,abs} = \bar{C}_{p,e} dT$$

avec $\bar{C}_{p,e} = \frac{\rho \bar{c}_P}{C_{A,e}}$ la capacité thermique molaire moyenne du fluide en entrée du réacteur.

La condition de stabilité s'écrit $\delta E_{m,abs} > \delta E_{m,rea}$: la réaction ne peut pas s'emballer thermiquement si le surplus d'énergie thermique est absorbée par le milieu réactionnel. On en déduit :

$$\left(\frac{dX}{dT} \right)_{cin} < \nu_A \frac{\bar{C}_{p,e}}{\Delta_r H} = \gamma$$

Conclusion : point de fonctionnement stable

Un point de fonctionnement ne peut être stable que si la pente de la courbe cinétique est inférieure à la pente de la droite issue du bilan thermique.

Annexe : programme Python

```

1 #=====
2 # D'après L. VIDAL, Nouveaux programmes de PSI, ed.
   ELLIPSES
3 # =====
4
5 ## Bibliothèques
6
7 import numpy as np
8 import matplotlib.pyplot as plt
9
10 plt.rc('font', size=8)           # controls default text
   sizes
11 plt.rc('axes', titlesize=13)     # fontsize of the axes
   title
12 plt.rc('axes', labelsiz=13)     # fontsize of the x and y
   labels
13 plt.rc('xtick', labelsiz=13)    # fontsize of the tick
   labels
14 plt.rc('ytick', labelsiz=13)    # fontsize of the tick
   labels
15 plt.rc('legend', fontsize=13)   # legend fontsize
16 plt.rc('figure', titlesize=12)  # fontsize of the figure
   title
17
18 ## pour traces en noir et blanc
19 from itertools import cycle
20 lines = ["k:", "k--", "k-."]
21 linecycler = cycle(lines)
22
23 ## Données numériques
24
25 # Données thermodynamiques
26 R=8.314           # J/mol/K, constante des gaz parfaits
27 DeltaH0=-60000   # J/mol, enthalpie standard de réaction
28 rho=900          # kg/m3, masse volumique
29 Cp=2100         # J/kg/K, capacité thermique massique
30
31 # Données cinétiques de la réaction d'ordre 1
32 k0=1e10         # /s, facteur de la constante de vitesse
33
34 Ea=90000        # J/mol, énergie d'activation
35
36 # Données sur les flux
37 tau=600         # s, durée de passage
38 V=5.2e-4        # m3, volume du réacteur
39 Q=V/tau         # m3/s, débit volumique
40 C0=6e3          # mol/m3, concentration initiale de peroxyde
41 F0=C0*Q         # mol/s, flux d'entrée
42
43 # Données sur l'échange thermique
44 # h=70          # W/m2/K, coefficient d'échange conducto-
   convectif (0 si pas d'échange conducto-convectif)
45 h=0
46 S=3.14e-2      # m2, surface d'échange
47 T0=293         # K, température d'échange
48
49 ## Fonctions
50
51 def k(T):
52     'Constante cinétique selon Arrhenius'
53     return k0*np.exp(-Ea/(R*T))
54
55 def Xc(T):
56     'Taux de conversion selon la cinétique'
57     return 1/(1+1/(k(T)*tau))
58
59 def Xth(T, Te):
60     'Taux de conversion en fonction de la température de
   sortie et de la température d'entrée Te'
61     return (h*S*(T0-T)-rho*Q*Cp*(T-Te))/(F0*DeltaH0)
62
63 ## Traces
64
65 Temperature=np.linspace(250,650,10**5) # 10**5 valeurs
   entre 250 K et 650 K
66
67 # for tau in [1,10,100]: # pour observer l'influence de
   tau sur X(T)
68 #     Xcinetique=[Xc(T) for T in Temperature]
69
70 #     plt.plot(Temperature, Xcinetique, next(linecycler),
   label='tau='+str(tau)+'s')

```

```
71 # plt.xlabel('Temperature en K')
72 # plt.ylabel('XA')
73 # plt.legend()
74 # plt.grid(True)
75 # plt.show()
76
77
78 Xcinetique=[Xc(T) for T in Temperature]
79
80 plt.plot(Temperature,Xcinetique)
81 plt.xlabel('Temperature en K')
82 plt.ylabel('X')
83 plt.legend()
84 plt.grid(True)
85 plt.show()
86
87 for Te in (315,350,400,450): #Te prend les valeurs
88     successives du tuple
89     Xthermo=[Xth(T,Te) for T in Temperature]
90     plt.plot(Temperature,Xthermo,next(linecyclier),label='
91     Xth pour Te='+str(Te)+' K')# trace. str(Te)
92     transforme la valeur Te en chaine de caractere (
93     string) pour l'affichage.
94
95 plt.plot(Temperature,Xcinetique,'k',label='Xc')
96
97 plt.xlabel('Temperature en K')
98 plt.ylabel('X')
99 plt.legend()
100 plt.grid(True)
101 plt.axis([250,650,0,1.05])
102 plt.show()
```