

Etude de la réaction chimique du gaz à l'eau

3 décembre 2008

Hervé Lemonnier, DTN/SE2T/LIEX, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble cedex 9, France
Phone: +33 (0)4 38 78 45 40, Fax: +33 (0)4 38 78 50 45, E-Mail: herve.lemonnier@cea.fr

1 Introduction

On se propose de reprendre l'étude de la réaction chimique d'équilibre du gaz à l'eau (Bird *et al.*, 2007, p. 749 et exercices 23.A.1 et 23.B.2, p. 759). On propose dans cette note de montrer,

- Comment construire l'équation d'état du système
- Comment déduire de cette équation d'état les propriétés d'équilibre chimique et leur conséquences thermiques (chaleur de réaction)
- D'étudier les propriétés du mélange de gaz réactifs.

La réaction chimique considérée est la suivante,



2 Construction de l'équation d'état

L'équation d'état du mélange reposera sur l'hypothèse de mélange parfait. Elle se construit donc entièrement avec les équations d'état de chaque constituants. Le comportement thermodynamique est entièrement déterminé si on se donne :

- l'équation d'état sous la forme $f(p, V, T) = 0$,
- et une équation d'état calorique sous une des trois formes possibles selon le couple de variables considérées.

Dans la pratique on utilise souvent le couple p, T notamment pour la prise en compte des propriétés chimiques. On rappelle alors que le potentiel thermodynamique associé à ces variables est l'enthalpie libre G aussi appelée fonction de Gibbs.

La relation d'état calorique s'écrit pour une transformation réversible,

$$\delta Q_{\text{rev}} = C_p dT + h dp \quad (2)$$

Où C_p et h sont les coefficients calorimétriques. On montre que selon le choix des variables, il y a 6 coefficients calorimétriques. Ils sont tous liés par des relations thermodynamiques qui ne dépendent que de l'équation d'état du fluide $f(p, V, T) = 0$. Il suffit de s'en donner un, c'est-à-dire de le mesurer, pour construire entièrement l'équation d'état. On montre notamment (Annequin & Boutigny, 1973, Ch. 8, p. 103-108) les relations générales,

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (3)$$

ce qui montre que l'évolution de C_p est contrainte par l'équation d'état et que C_p et h déterminent entièrement le comportement thermodynamique du constituant,

$$dH = C_p dT + (h + v) dp \quad (4)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dp \quad (5)$$

Ces deux équations revêtent une importance pratique fondamentale car elle permettent de construire entièrement l'équation d'état thermodynamique.

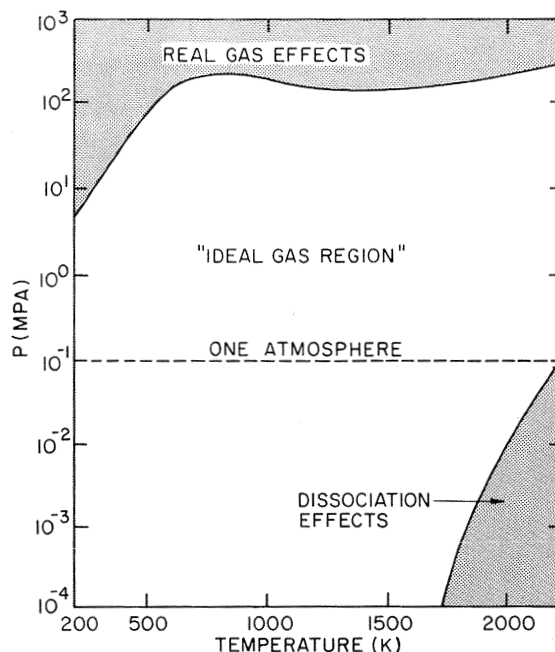


Figure 1 : Exemple de domaine d'application de l'équation d'état des gaz parfaits pour l'air d'après [Irvine & Liley \(1984\)](#). Le domaine du gaz parfait est défini par l'ensemble des points du domaine p, T où la variation d'enthalpie du gaz parfait, par rapport à un état de référence, approche celle du gaz réel à mieux d'un pour-cent.

3 Application aux gaz parfaits

La figure 1 montre le domaine de validité de l'approximation des gaz parfaits pour l'air. A la température ambiante, cette approximation essentiellement valable à basse pression est acceptable jusqu'à une centaine de bar environ.

$$pV = RT \quad (6)$$

où $R = 8,31451 \text{ J/mol/K}$ est la constante des gaz parfaits. L'équation d'état écrite sous cette forme est relative à une mole de matière. C'est la forme la plus pratique pour la chimie où on privilégie les quantités molaires. Lorsque cela est nécessaire, on distingue les quantités molaire et massiques respectivement par un tilde ou un chapeau. Ainsi les chaleurs massiques respectivement molaires à pression constantes sont respectivement, \tilde{C}_p et \hat{C}_p ([Bird et al. , 2007](#)).

Pour un gaz parfait, les relations de Maxwell donnent,

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{RT}{p}, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0 \quad (7)$$

En conséquence, pour un gaz parfait, C_p ne dépend que de la température, et l'enthalpie (4) et l'entropie sont données (5) par,

$$dH = C_p dT \quad (8)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (9)$$

On en tire la conclusion importante suivante : l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Pour obtenir pratiquement $H(p,T)$ et $S(p,T)$ on considère d'une part un état de référence défini par,

- Pression : $p^0 = 1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- Température : $T^0 = 25^\circ\text{C}$.

et d'autre part, H et S étant des fonctions d'état, leur calcul est indépendant du chemin suivi et notamment du caractère réversible ou non de la transformation. On peut donc intégrer (8) et 9 à température constante jusqu'à la température choisie, puis à pression constante jusqu'à la pression choisie,

$$H(T) = H^0 + \int_{T^0}^T C_p(T) dT \quad (10)$$

$$S(T,p) = S^0 + \int_{T^0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT - R \ln \frac{p}{p^0} \quad (11)$$

Tous les autres potentiels thermodynamiques s'en déduisent par leurs définitions et en tenant compte de la relation des gaz parfaits,

$$U(T) = H(T) - RT \quad (12)$$

$$F(T,p) = U - TS \quad (13)$$

$$G(T,p) = H - TS \quad (14)$$

Une conséquence fondamentale de l'approximation des gaz parfait sur l'enthalpie libre est,

$$G(T,p) = G^0(T) + RT \ln p \quad (15)$$

où $G^0(T)$ ne dépend que de la température et représente l'enthalpie libre du gaz parfait à la pression de référence. Il est clair que la substitution des relations (10) et (11) dans l'expression de l'enthalpie libre du gaz parfait permet d'obtenir explicitement la fonction $G^0(T)$. Cette relation est fondamentale car pour l'extension aux gaz réels de l'équation d'état on cherchera à conserver cette relation au prix du remplacement de la pression par une autre grandeur.

Pour l'étude d'un système ne comportant qu'un seul constituant, la définition des constantes H^0 et S^0 est totalement sans importance : en effet, l'application des principes fondamentaux ne fait intervenir que des différences des fonctions d'état. En revanche, pour un mélange de plusieurs constituants, ces constantes déterminent entièrement les propriétés thermodynamiques suivantes,

- L'équilibre chimique
- La chaleur de réaction

Ces constantes ont donc été déterminées par l'étude des réactions chimiques et de leurs équilibres. On les trouve notamment dans [Perry & Green \(1999\)](#). Plutôt que H^0 et S^0 , on trouve les valeurs de H^0 et G^0 respectivement appelées l'enthalpie de formation et l'enthalpie libre de référence. La donnée de ces deux constantes est équivalente à la données des deux autres puisqu'elles sont liées par la définition de l'enthalpie libre (14). Elles représentent la variation d'enthalpie entre les corps purs constituant la molécule et le composé considéré. Les états de référence sont pris à zéro, en général, pour les corps purs mono- ou di-atomiques.

	Espèce	C_p cal/mol/K	H^0 cal/mol	G^0 cal/mol
1	H ₂	$6,62 + 8,1 \cdot 10^{-4}T$	0	0
2	CO ₂	$10,34 + 2,74 \cdot 10^{-3}T - \frac{1,955 \cdot 10^5}{T^2}$	-94 048,9	-94 254,4
3	H ₂ O	$8,22 + 2,5 \cdot 10^{-4}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2$	-57 793,5	-54 633,0
4	CO	$6,60 + 1,2 \cdot 10^{-3}T$	-26 410,0	-32 778,8

Table 1: C_p , H^0 et G^0 pour les 4 gaz de la réaction de gaz à l'eau. T en Kelvin. Les valeurs originales ont été converties, 1 cal=4,1840 J.

4 Application au gaz à l'eau

4.1 Equation d'état des corps purs

Perry & Green (1999, p. 2-161, p. 2-187) fournissent les grandeurs nécessaires pour l'établissement des équations d'état pour une grande variété de composants. Le tableau 1 donnent celles relatives au système de la réaction de formation du gaz à l'eau. Le domaine de validité des équations est en général donné. Dans notre cas, il s'étend de 300 à 1500 K environ. (1)

Les C_p sont donnés par des relations simples. Elles s'intègrent directement pour trouver H ,

$$C_p(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \frac{\delta}{T^2} \quad (16)$$

$$H(T) = H^0 + H_s(T), \quad H_s(T) = \alpha A(T) + \beta B(T) + \gamma C(T) - \delta D(T) \quad (17)$$

$$S(T) = S^0 + S_s(T) - R \ln \frac{p}{p^0}, \quad S_s(T) = \alpha AS(T) + \beta BS(T) + \gamma CS(T) - \delta DS(T) \quad (18)$$

où les fonctions de la température sont données par,

$$\begin{aligned} A(T) &= T - T^0 & AS(T) &= \ln \frac{T}{T^0} \\ B(T) &= \frac{1}{2}(T^2 - T^{02}) & BS(T) &= T - T^0 \\ C(T) &= \frac{1}{3}(T^3 - T^{03}) & CS(T) &= \frac{1}{2}(T^2 - T^{02}) \\ D(T) &= -\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right) & DS(T) &= -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T^{02}}\right) \end{aligned} \quad (19)$$

et la constante de l'entropie calculée par,

$$S^0 = \frac{H^0 - G^0}{T^0} \quad (20)$$

La figure 2 montre l'évolution de C_p , H , S et G en fonction de la température et à 1 atm pour l'entropie et l'énergie libre. On observe la différence entre les gaz di- et tri-atomiques où la théorie cinétique des gaz prédit $C_p = 7/2R$ et $9/2R$ respectivement. L'évolution du potentiel chimique avec la température n'est pas universelle contrairement à l'enthalpie et l'entropie qui sont croissantes avec la température ($C_v > 0$ est une condition de stabilité des fluides et pour un gaz parfait $C_p = C_v + R > 0$).

4.2 Equation d'état du mélange

L'enthalpie d'un mélange de gaz parfaits ne dépend que de la température et est une fonction homogène et de degré 1 des paramètres de composition. On a introduit les

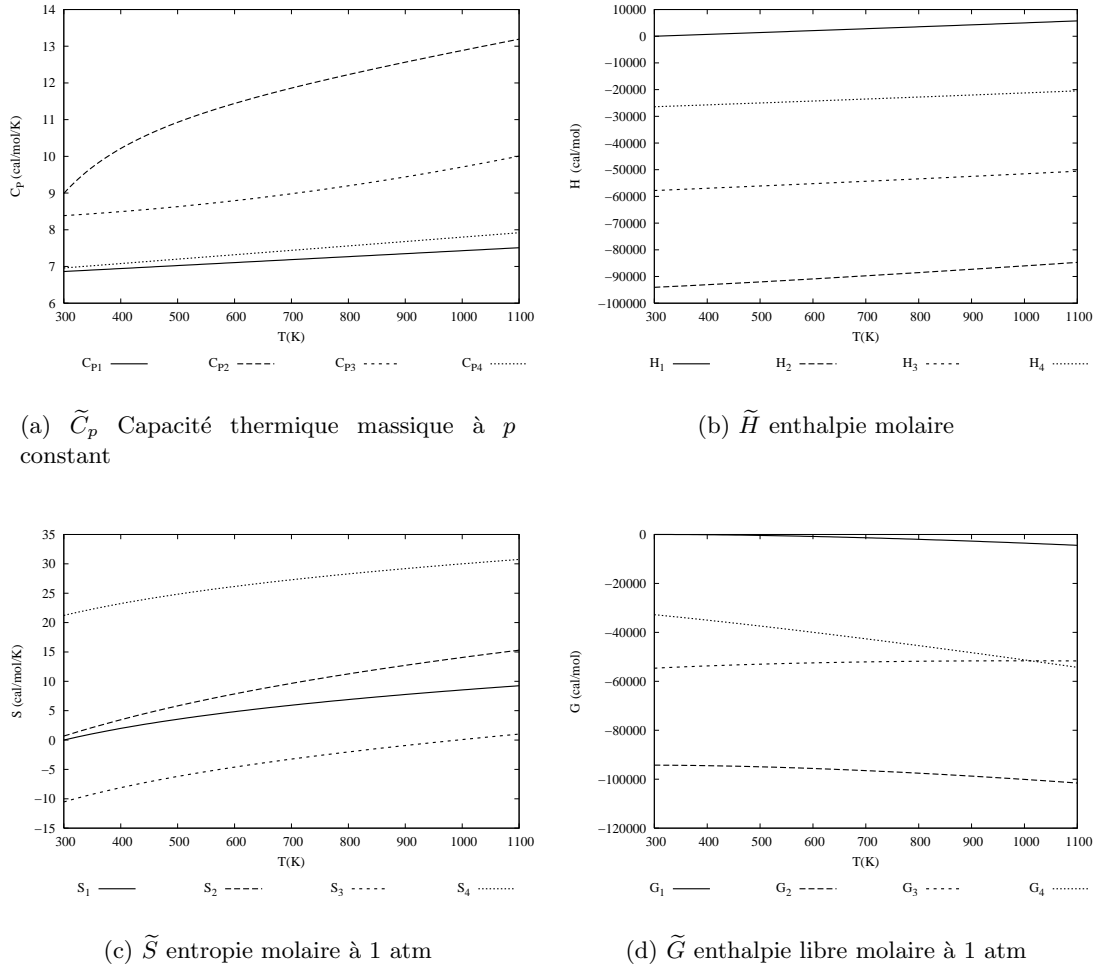


Figure 2 : Evolution de la capacité thermique massique, de l'enthalpie, de l'entropie et de l'enthalpie libre en fonction de la température.

quantités molaires partielles \bar{H}

$$H_\alpha \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial n_\alpha} \right)_{p,T} \quad (21)$$

et on a montré que pour tous les fluides, et les gaz parfaits en particulier,

$$H \triangleq \sum_{\alpha} y_{\alpha} \bar{H}_{\alpha}, \quad H(T, y_{\alpha}) = \sum_{\alpha} y_{\alpha} \tilde{H}_{\alpha} \quad (22)$$

où y_{α} est la fraction molaire et la seconde égalité est relative aux mélanges parfaits de gaz parfait : il n'y a pas d'enthalpie de mélange et l'enthalpie molaire partielle est égale à l'enthalpie molaire du composé pur. On montre également que l'enthalpie libre vérifie une relation analogue,

$$G \triangleq \sum_{\alpha} y_{\alpha} \bar{G}_{\alpha} = \sum_{\alpha} y_{\alpha} \mu_{\alpha}, \quad \tilde{G}(T, p, y_{\alpha}) = \sum_{\alpha} y_{\alpha} \tilde{G}(T, p_i) \quad (23)$$

où μ est le potentiel chimique qui est défini comme l'enthalpie libre molaire partielle ($\mu_{\alpha} = \bar{G}_{\alpha}$). La seconde égalité est restreinte au gaz parfait où on montre que le potentiel

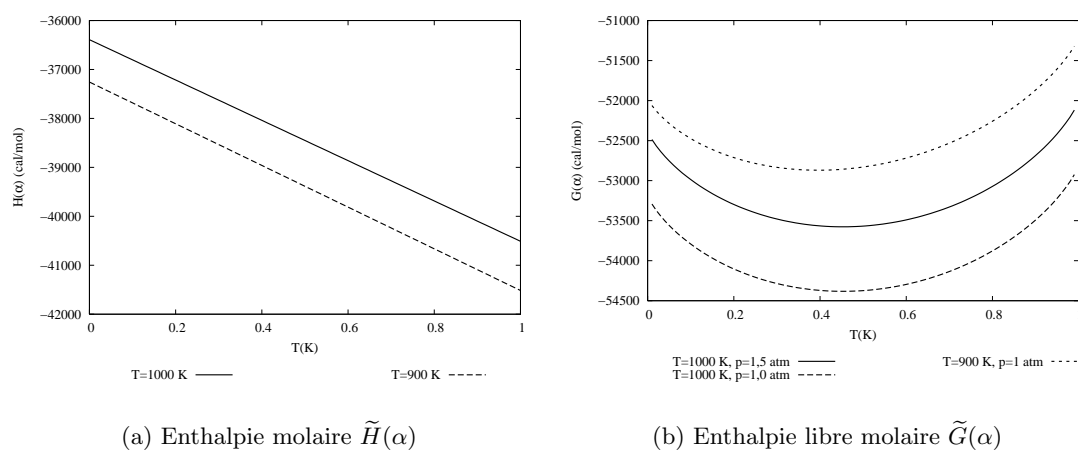


Figure 3 : Enthalpie et enthalpie libre molaire du mélange selon sa composition.

chimique et égal à l'énergie libre molaire évaluée à la pression partielle du constituant.

Dans l'exercice, on considère au départ un mélange équi-molaire des réactifs. Soit α le taux de conversion de la réaction (1), $0 \leq \alpha \leq 1$. Les fractions molaires des constituants sont données par,

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1-\alpha}{2} & y_2 &= \frac{1-\alpha}{2} \\ y_3 &= \frac{\alpha}{2} & y_4 &= \frac{\alpha}{2} \end{aligned} \quad (24)$$

La figure 3 montre l'évolution de l'enthalpie molaire $\tilde{H}(\alpha)$ et de l'enthalpie libre molaire $\tilde{G}(\alpha)$ du mélange (23) avec le taux de conversion. La différence d'enthalpie entre les réactifs et les produits est positive, voir figure 4(a),

$$\Delta H^0(T) \triangleq \tilde{H}_3^0 + \tilde{H}_4^0 - (\tilde{H}_1^0 + \tilde{H}_2^0), \quad (25)$$

elle représente la chaleur de réaction. On notera que $\tilde{H}(0) - \tilde{H}(1) = \frac{1}{2}\Delta H^0$ dans le cas particulier de notre réaction et de la composition initiale considérée. On observe à la figure 3(b) que le potentiel chimique est minimum pour un taux de conversion donné. Ce minimum dépend de la température mais pas de la pression. On va montrer que ce minimum correspond effectivement aux conditions d'équilibre chimique.

5 Conditions d'équilibre thermodynamique

Lors de la réaction chimique (1), les taux de productions sont liés par les coefficients stoechiométriques de la réaction chimique,

$$\frac{R_1}{-1} = \frac{R_2}{-1} = \frac{R_3}{1} = \frac{R_4}{1} = P \quad (26)$$

où $P = R_3$ est par exemple le taux du production molaire du CO. On a aussi la même relation entre les variations de composition d'un système fermé homogène,

$$\frac{dn_1}{-1} = \frac{dn_2}{-1} = \frac{dn_3}{1} = \frac{dn_4}{1} = d\xi \quad (27)$$

ce qui définit ξ le degré d'avancement de la réaction. $d\xi$ est positif quand la réaction s'effectue dans le sens direct et négatif dans le cas contraire (de droite à gauche), de même pour P . Dans un système à pression et température constante,

$$dG = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dn_{\alpha} = (\mu_3 + \mu_4 - \mu_1 - \mu_2)d\xi = \mathcal{A}d\xi \quad (28)$$

ce qui définit \mathcal{A} l'affinité chimique des constituants dans la réaction,

$$\mathcal{A} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad (29)$$

Dans un système homogène, on montre que la source d'entropie liée à la réaction chimique s'écrit en fonction de l'affinité et du taux de production choisi pour décrire la réaction du mélange.

$$\sigma = - \sum \frac{r_{\alpha} \mu_{\alpha}}{M_{\alpha} T} = - \sum \frac{R_{\alpha} \mu_{\alpha}}{T} = - \frac{\mathcal{A}}{T} P \quad (30)$$

Au sens de la thermodynamique des processus irréversibles, \mathcal{A}/T caractérise le déséquilibre, c'est la force généralisée et le flux associé, permettant le retour à l'équilibre est le taux de production molaire P (Zahra & Mathieu, 1989). L'affinité peut être exprimée en fonction des pressions partielles et enthalpies libre molaires des constituants purs (15). Pour notre réaction,

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} + \Delta G^0(T) \quad (31)$$

où $\Delta G^0 = \tilde{G}_{03} + \tilde{G}_{04} - \tilde{G}_{01} + \tilde{G}_{02}$ représente la différence d'enthalpie libre entre les produits (à droite au sens de la réaction) et les les réactifs (à gauche) et p_i la pression partielle des constituants. C'est aussi la variation d'enthalpie libre à T et p constants consécutive à la réaction totale dans le sens direct). La condition d'équilibre thermodynamique s'écrit $\mathcal{A} = 0$, ce qui donne la relation connue sous le nom de la *loi d'action de masse*,

$$RT \ln \frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} + \Delta G^0(T) = 0 \quad (32)$$

Cette relation définit la constante d'équilibre de la réaction,

$$\frac{p_3 p_4}{p_1 p_2} = K_p(T), \quad RT \ln K_p + \Delta G^0(T) = 0 \quad (33)$$

la dernière relation étant un autre énoncé de la loi d'action de masse liant la constante d'équilibre à la variation d'enthalpie libre de la réaction. De plus K_p n'est fonction que de la température.

La figure 5(a) montre l'évolution de l'affinité en fonction du taux de conversion à différentes températures. On observe que l'affinité s'annule pour un taux de conversion donné, correspondant au minimum d'enthalpie libre de la figure 3(b).

La figure 4(c) montre l'évolution de la constante d'équilibre avec la température, on observe qu'elle est décroissante avec la température. La figure 4(a) montre l'évolution de l'enthalpie de la réaction ΔH^0 avec la température. La réaction est endothermique

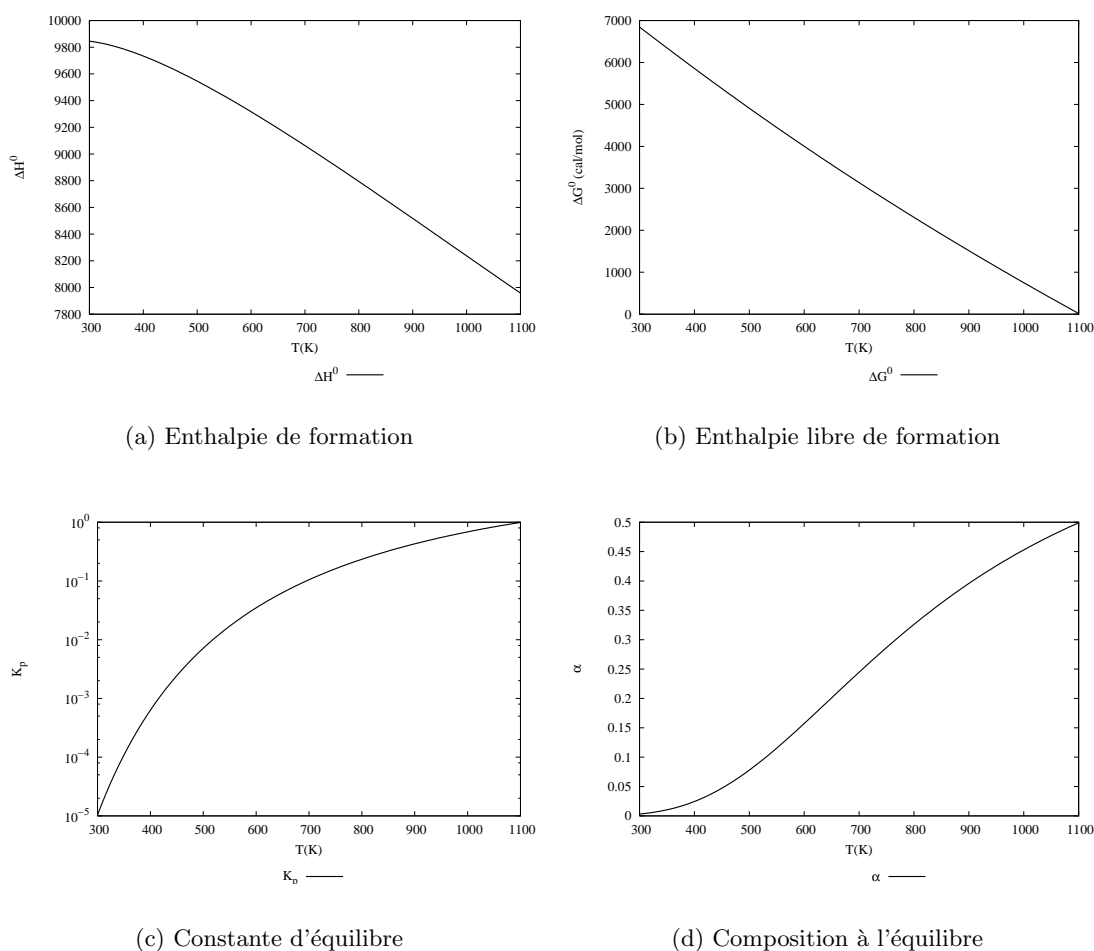


Figure 4 : Évolution de la chaleur de réaction, de la constante d'équilibre et de la composition à l'équilibre avec la température

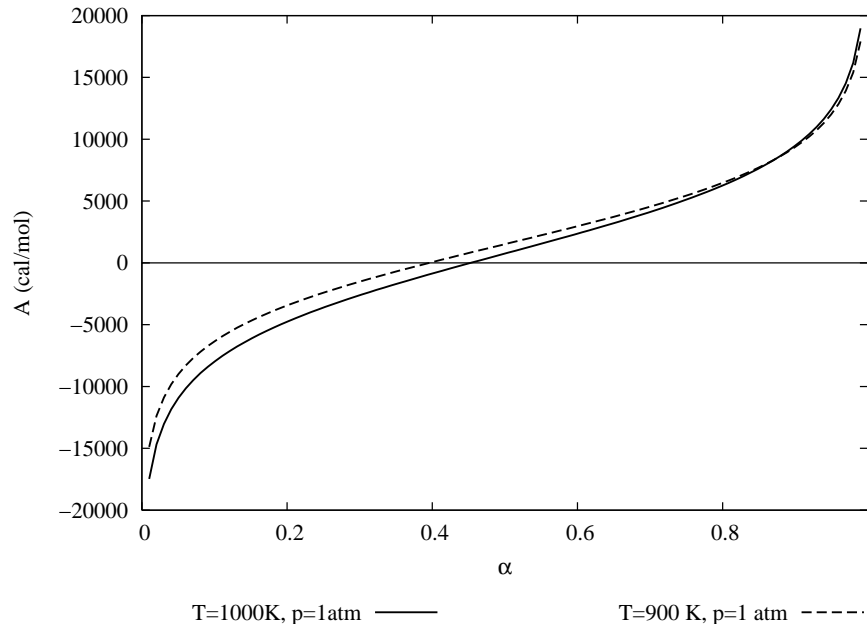
($\Delta H^0 > 0$). L'abaissement de la température déplace l'équilibre vers la gauche (reconversion partielle des réactifs en produits).

La règle des déplacements d'équilibre par évolution de la température est donnée par [Annequin & Boutigny \(1973, p. 212\)](#) et aussi citée par [Bird *et al.* \(2007, p. 751\)](#),

Si l'on écarte le système de l'équilibre par augmentation de température, l'évolution se fait dans le sens où la réaction est endothermique.

Ce principe est entièrement justifié par la positivité de la source d'entropie chimique. La figure 5(a) montre que pour la composition d'équilibre à 900 K, l'affinité est négative à 1000 K. La positivité de la source d'entropie impose $\mathcal{A}P < 0$ donc l'évolution doit se faire dans le sens $P > 0$ soit vers la droite, c'est-à-dire dans le sens de la réaction endothermique.

La figure 4(b) montre qu'il existe une température pour laquelle ΔG^0 s'annule et en conséquence $K_p=1$. Cette température, appelée température d'inversion est de l'ordre de 1100 K pour la réaction étudiée. C'est une caractéristique connue qui est bien reproduite par le modèle thermodynamique que nous avons construit ici. De part et d'autre de cette température la réaction se fait plutôt dans un sens direct ou dans le sens inverse.



(a) Affinité fonction du taux de conversion

Figure 5 : Affinité en fonction du taux de conversion et de la température,

La variation de l'équilibre avec la température s'étudie en utilisant la relation de Gibbs. La définition de l'enthalpie libre et sa différentielle, donnent,

$$dG = Vdp - SdT \quad (34)$$

$$G - H = TS = T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (35)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (36)$$

$$\frac{H}{T^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p \quad (37)$$

Appliquée aux enthalpies de formation, on a

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)_p = - \frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (38)$$

En substituant la constante d'équilibre (33),

$$\frac{d}{dT} \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (39)$$

On conclut cette section par les remarques suivantes,

- L'équilibre chimique est entièrement déterminé par l'enthalpie libre des produits et des réactifs (33).
- La variation de l'équilibre avec la température et la chaleur de réaction sont entièrement déterminés par l'enthalpie des réactifs et des produits (39).

- Ces quantités dépendent, outre de l'évolution des C_p avec la température, des constantes d'intégration, H_i^0 et S_i^0 (ou de manière équivalente, G_i^0).
- Le comportement thermodynamique a été entièrement déterminé par la donnée de $C_P(T)$, de l'équation d'état $pV = RT$ et des deux constantes d'intégration H^0 et S^0 . On a pu construire H , S puis G . Il est entièrement équivalent de se donner uniquement $G(T,p)$.

En effet, supposons que $G(T,p)$ soit donné. Sa différentielle permet d'obtenir $V(T,p)$ c'est-à-dire l'équation d'état et l'entropie $S(T,p)$ par dérivation,

$$V(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S(T,p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (40)$$

On calcule les autres fonctions d'état en utilisant leurs définitions,

$$H = G + TS, \quad U = H - pV, \quad F = U - TS. \quad (41)$$

Comme les bons auteurs disent souvent, *this is left to the reader as an exercise...*

6 Cinétique chimique

Zahra & Mathieu (1989) étudient les réactions chimiques en dehors des conditions d'équilibre, c'est-à-dire toutes les situations intermédiaires entre les deux cas étudiés en cours (composition gelée ou à l'équilibre). Les modèles cinétiques simples donnent pour la réaction du gaz à l'eau, une vitesse de réaction qui est le bilan des deux demi réactions,

$$P = k'_1 y_3 y_4 - k'_2 y_1 y_2 \quad (42)$$

où k'_1 et k'_2 sont les coefficients cinétiques dans le sens de la réaction et dans le sens inverse. Pour le mélange de gaz parfaits, on peut aussi l'écrire en pression partielle. C'est légitime ici car la réaction ne produit pas de moles et la réaction n'est donc pas influencée par la pression totale.

$$P = k_1 p_3 p_4 - k_2 p_1 p_2 \quad (43)$$

Les constantes doivent être déterminées par l'expérience. Toutefois, k_1 et k_2 sont contraintes par la condition d'équilibre. En effet, à l'équilibre $P = 0$ et donc $k_2/k_1 = K_p$. On peut donc écrire, en choisissant la réaction dans le sens direct comme échelle,

$$P = k_1 p_3 p_4 \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \frac{p_1 p_2}{p_3 p_4} \right) = P_E \left(1 - \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \right) \quad (44)$$

où $P_E = k_1 p_3 p_4$ représente le taux de production au voisinage de l'équilibre. Pour un faible écart à l'équilibre, $A/RT \ll 1$, on a,

$$P = - \frac{P_E A}{RT} \quad (45)$$

où P_E est la vitesse de réaction au voisinage de l'équilibre. Cette expression assure la positivité de la source d'entropie pour

$$k_1 > 0, \quad (46)$$

et montre qu'au voisinage de l'équilibre le taux de production, P (le flux généralisé de la TPI) est proportionnel à l'affinité (la force généralisée). De plus cette relation donne l'échelle mesurant l'écart par rapport à l'équilibre (RT). La condition de petitesse de l'écart, $A/RT \ll 1$, est manifestement violée lorsque les réactifs sont purs notamment au démarrage d'une réaction homogène. L'équation (44) montre que la vitesse de réaction est indépendante de l'affinité ($A/RT \rightarrow \infty$).

	1000 K, $\log K_p = -0,15$	900 K, $\log K_p = -0,34$		
	Espèce	\tilde{C}_p	\mathcal{M}	\tilde{H}
	cal/mol/K	g/mol	cal/mol	
1	CO ₂	12,995	44	-83 242
2	H ₂	7,217	2	6340
3	CO	7,932	28	-16 636
4	H ₂ O	9,861	18	-47 378

Table 2: Propriétés thermodynamiques des composants du mélange en fonction de la température. On notera 1 cal/g-mol/K=1 Btu/lb_m-mol/F, 1 cal =4,1840 J.

7 Détente d'un mélange de gaz réactifs

Bird *et al.* (2007, p. 749 et 759-760) proposent d'étudier l'effet d'une réaction chimique sur la détente d'un gaz. L'énoncé du problème est le suivant,

On considère un réservoir initialement rempli d'un mélange équi-molaire de CO₂ et H₂ à 1000 K et 1,5 atm. On attend l'équilibre chimique décrit par 1 et on met le réservoir en communication avec l'atmosphère par une conduite que l'on considérera comme une tuyère de section variable. On négligera le frottement lors de la détente et on considère le mélange de gaz comme parfait.

Estimer la température et la vitesse de sortie d'un mélange de gaz en faisant les hypothèses suivantes,

- La réaction chimique est très lente.
- La réaction est très rapide et le mélange de gaz est constamment à l'équilibre. L'équilibre est décrit par la constante d'équilibre,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \quad (47)$$

On considérera que $\ln K_p$ varie linéairement avec la température et on commencera par montrer qu'entre 900 et 1000 K $\frac{d\tilde{H}}{dT}$ est à peu près constant et égal à 12,4 cal/mol/K.

Les données numériques nécessaires aux calculs sont données au tableau 2.

7.1 Equations d'évolution

On considère les valeurs moyennes dans la section de la conduite et la modélisation mono-dimensionnelle stationnaire. Le bilan de masse, de quantité de mouvement et d'énergie totale s'écrivent,

$$\frac{d}{dz} (A\rho v) = 0 \quad (48)$$

$$\frac{d}{dz} (A\rho v^2) + A \frac{dp}{dz} = 0 \quad (49)$$

$$\frac{d}{dz} \left(A\rho v \left(H + \frac{1}{2} v^2 \right) \right) = 0 \quad (50)$$

$$(51)$$

On considère avec l'indice 1 les conditions de réservoir et par l'indice 2 les conditions de sortie. Soit M le débit masse du mélange, comme il n'y a pas de frottement, z (l'histoire de l'écoulement) n'intervient pas. On peut donc l'éliminer.

$$M = A\rho v = \text{Cste} \quad (52)$$

$$dv + \frac{A}{M} dp = 0 \quad (53)$$

$$dH + dv^2/2 = 0 \quad (54)$$

On multiplie le bilan de quantité de mouvement (53) par v pour obtenir le bilan d'énergie mécanique,

$$dv^2/2 + \frac{dp}{\rho} \quad (55)$$

En combinant avec le bilan d'énergie (54), l'équation dévolution est simplement,

$$dH = \frac{dp}{\rho} \quad (56)$$

Pour fermer le système, on a besoin de l'équation d'état et de l'équation d'état calorifique. Pour un gaz parfait, l'enthalpie ne dépend de la température,

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mathcal{M}}, \quad d\hat{H} = \frac{d\hat{H}}{dT} dT \quad (57)$$

où R est la constante des gaz parfait molaire, \mathcal{M} la masse molaire du mélange. On obtient de façon générale,

$$\frac{d\hat{H}}{dT} dT = \frac{RT}{\mathcal{M}} \frac{dp}{p}, \quad \frac{dp}{p} = \frac{\mathcal{M}}{RT} \frac{d\hat{H}}{dT} dT \quad (58)$$

Il se trouve que la réaction étudiée est équi-molaire : la masse molaire des produits est égale à celle des réactifs. En conséquence la masse molaire du mélange $\mathcal{M} = \sum_{\alpha} y_{\alpha} \mathcal{M}_{\alpha}$ est indépendante de la composition. On a donc la simplification supplémentaire, $\hat{H} = \tilde{H}/\mathcal{M}$, $\mathcal{M}=\text{Cste}$,

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{RT} \frac{d\tilde{H}}{dT} dT \quad (59)$$

On trouve la température de sortie en intégrant,

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{RT} \frac{d\tilde{H}}{dT} dT \quad (60)$$

Puis la vitesse de sortie, en intégrant (54),

$$v = \sqrt{2(\hat{H}_1 - \hat{H}_2)} \quad (61)$$

Pour effectuer le calcul numérique il faut déterminer l'évolution de l'enthalpie molaire avec la température. Dans l'approximation du mélange parfait de gaz parfaits,

$$\tilde{H} = \sum_{\alpha} y_{\alpha} \tilde{H}_{\alpha} \quad (62)$$

et

$$\tilde{H}_{\alpha} = \hat{H}_0 + \int_{T_0}^T \hat{C}_{p\alpha}(T) dT \quad (63)$$

7.2 Cas de la réaction lente

La composition du mélange reste constante et égale à celle du réservoir qu'il faut donc déterminer. Soit α le taux de conversion de la réaction. Le mélange initial étant équi-molaire (CO_2 et H_2), les fractions molaires s'expriment toutes en fonction de α .

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1-\alpha}{2} & y_2 &= \frac{1-\alpha}{2} \\ y_3 &= \frac{\alpha}{2} & y_4 &= \frac{\alpha}{2} \end{aligned} \quad (64)$$

Les pressions partielles leurs sont proportionnelles, $p_i = y_i p$, l'équilibre est donc décrit à 1000 K par,

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 10^{-0,15} = 0,707946 \quad (65)$$

La résolution de cette équation du second degré en α donne

$$\alpha = \frac{-K_p + \sqrt{K_p}}{1 - K_p} = 0,456934 \quad (66)$$

d'où la composition à l'équilibre,

$$y_1 = y_2 = 0,271533 \quad y_3 = y_4 = 0,228467 \quad (67)$$

Si la composition du mélange est invariable, en dérivant (62), on a simplement,

$$\frac{d\tilde{H}}{dT} = \sum_{\alpha} y_{\alpha} \tilde{C}_{p\alpha} = \tilde{C}_P \quad (68)$$

L'application numérique avec les valeurs de la composition à l'équilibre (67) et les valeurs des capacités thermiques massiques du tableau (2) donne,

$$\tilde{C}_P = 9,553 \text{ cal/mol/K}, \quad \frac{R}{\tilde{C}_P} = \frac{8,31451}{4,1840 \times 9,533} = 0,2080 \quad (69)$$

La température de sortie déterminée par la relation (60) est identique à celle de la détente isentropique d'un gaz parfait,

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\tilde{C}_p}{RT} dT \quad (70)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\tilde{C}_p}{R}} \quad (71)$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{R}{\tilde{C}_p}} = 919,1 \text{ K} \quad (72)$$

La masse molaire du mélange est invariable et égale à 23 g/mol, la capacité thermique massique à pression constante est donc donnée par,

$$\hat{C}_P = \frac{\tilde{C}_P}{\mathcal{M}} = 1738 \text{ J/K} \quad (73)$$

La vitesse de sortie est donnée par (61),

$$v = \sqrt{2(\hat{H}_1 - \hat{H}_2)} \approx \sqrt{2\hat{C}_p(T_1 - T_2)} = 530,3 \text{ m/s} \quad (74)$$

7.3 Cas de la réaction rapide

Maintenant on considère la réaction très rapide. La composition du mélange est donc constamment à l'équilibre. Elle évolue en fonction de la température en suivant la relation d'équilibre (65). Toutefois la constante d'équilibre évolue avec la température et l'énoncé suggère de considérer une évolution linéaire de $\ln K_p$ avec T . Toutefois notons, qu'habituellement, lorsque la chaleur de réaction peut être considérée comme constante alors (38) suggère plutôt de considérer une évolution linéaire avec $1/T$. On considérera, de plus, la relation pas très fondamentale mais bien utile, $\ln K_p = \log(K_p) \ln(10)$,

$$\ln K_P = (1,9 \cdot 10^{-3} T - 2,05) \ln(10) = aT + b \quad (75)$$

En dérivant cette relation et en considérant son expression en fonction du taux de conversion (65),

$$\frac{d}{dT} \ln K_P = \left(\frac{2}{\alpha} + \frac{2}{1-\alpha} \right) = a \quad (76)$$

ce qui permet d'évaluer l'évolution du taux de conversion en fonction de la température,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{a\alpha(1-\alpha)}{2} \quad (77)$$

et celle de la composition avec la température,

$$\frac{dy_1}{dT} = \frac{dy_2}{dT} = -\frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dT}, \quad \frac{dy_3}{dT} = \frac{dy_4}{dT} = \frac{1}{2} \frac{d\alpha}{dT} \quad (78)$$

On peut donc calculer la variation de l'enthalpie molaire avec la température.

$$\frac{d\tilde{H}}{dT} = \sum_{\alpha} [H_{\alpha}^0 + C_{P\alpha}(T - T_0)] \frac{dy_{\alpha}}{dT} + \sum_{\alpha} C_{P\alpha} y_{\alpha} = C_1(T) + C_2(T) = \tilde{C}(T) \quad (79)$$

où la température de référence est $T_0=900$ K et les C_{P_i} sont considérés constants sur l'intervalle 900, 1000 K.

L'énoncé suggère d'étudier les variation de $\frac{d\tilde{H}}{dT}$ avec la température. La figure 6(a) montre que les deux fonctions C_1 et C_2 définies par l'équation (79) sont pratiquement indépendantes de la température. On observera que le second terme C_2 représente en fait la capacité thermique massique du mélange. Il est pratiquement identique à celui évalué pour la réaction gelée. Le déplacement de l'équilibre chimique apporte une contribution supplémentaire positive à $\frac{d\tilde{H}}{dT}$. On observera que pendant la détente ($T < 1000$ K), l'équilibre chimique est déplacé vers la gauche et qu'une partie des réactifs est partiellement reconvertie en réactifs ce qui libère une fraction de la chaleur de réaction. Le premier terme exprime exactement cet effet. Le sens de variation de la réaction est conforme à l'étude préliminaire qui a précédé cet exercice.

On considère que dans l'intervalle de température considéré,

$$\frac{d\tilde{H}}{dT} \approx \tilde{C} = 12,472 \text{ cal/mol} \quad (80)$$

La température de sortie s'obtient directement à partir de (72) en remplaçant \tilde{C}_P par \tilde{C} ,

$$\frac{R}{\tilde{C}} = \frac{8,31451}{4,1840 \times 12,472} = 0,1593 \quad (81)$$

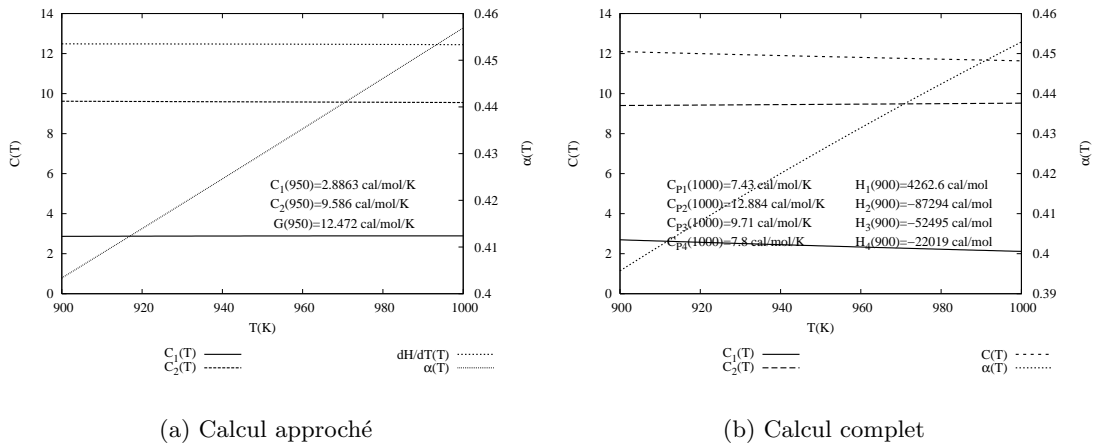


Figure 6 : Comparaison du calcul approché et du calcul complet de l'enthalpie du mélange réactif.

et

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{R}{\tilde{C}}} = 937,4 \text{ K} \quad (82)$$

La vitesse de sortie est donnée également par,

$$\hat{C} = \frac{\tilde{C}}{\mathcal{M}} = 2268,8 \text{ J/K} \quad (83)$$

et

$$v = \sqrt{2(\hat{H}_1 - \hat{H}_2)} \approx \sqrt{2\hat{C}(T_1 - T_2)} = 532,8 \text{ m/s} \quad (84)$$

On observe que lorsque l'on considère la détente à l'équilibre chimique la température et la vitesse de sortie sont plus grandes qu'en considérant l'équilibre chimique gelé. La différence est expliquée par la restitution d'une partie de l'énergie chimique lors de la détente. [Bird et al. \(2007\)](#) ont étudié ce mécanisme car il est susceptible d'augmenter la poussée d'un moteur de fusée.

A Propriétés du mélange réactif

La figure 6 montre l'évolution de $\frac{d\tilde{H}}{dT}$ en fonction de la température pour les données de l'exercice et à l'aide du modèle thermodynamique développé dans la première partie de cette note. On notera que les valeurs numériques des différentes propriétés sont proches. Seules diffèrent significativement les valeurs de la constante d'équilibre, voir aussi la figure 4(c), ce qui rend les valeurs des C_i légèrement plus dépendantes de la température.

Pour évaluer le déplacement de l'équilibre chimique, on a utilisé la relation (39) et il convient de remplacer (77) par le relation suivante exacte,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\alpha(1-\alpha)\Delta H^0}{2RT^2} \quad (85)$$

[Bird et al. \(2007\)](#) suggèrent qu'en général l'équation (60) doit être intégrée numériquement. La figure 7 montre, en effet, que les variations de $C(T)$ sont importantes lorsque la plage de température est plus large que celle considérée ici.

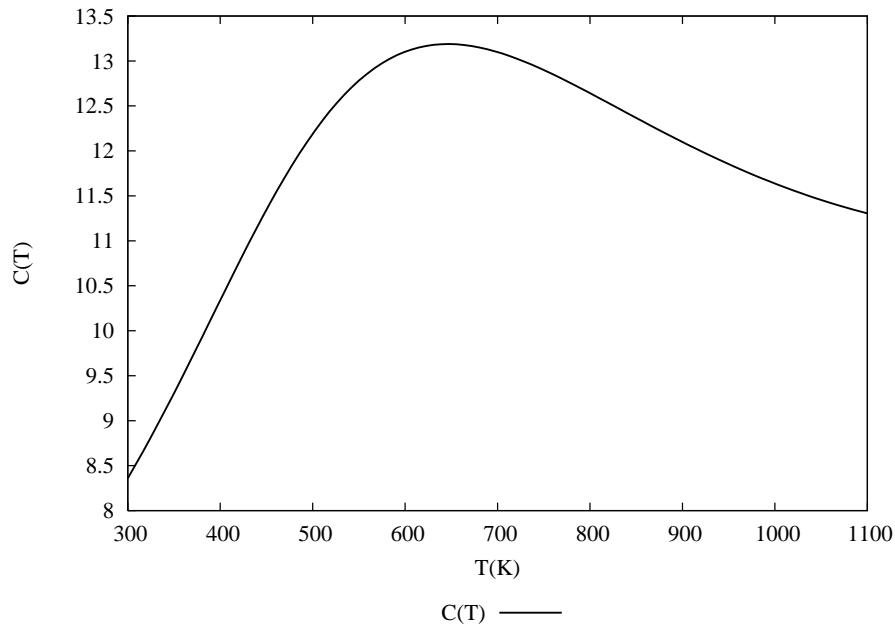


Figure 7: Evolution de $\tilde{C}(T)$ défini par l'équation (79) en fonction de la température.

Références

- Annequin, R., & Boutigny, J. 1973. *Cours de sciences physiques : thermodynamique*. Vuibert.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. 2007. *Transport phenomena*. Revised second edn. John Wiley & Sons.
- Irvine, T. F., & Liley, P. E. 1984. *Steam and gas tables with computer equations*. Academic Press.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (eds). 1999. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill. Electronic version.
- Zahra, A.-M., & Mathieu, J.-C. 1989. Thermodynamique des processus irréversibles. *Techniques de l'ingénieur*, **A 228**, 1–25.