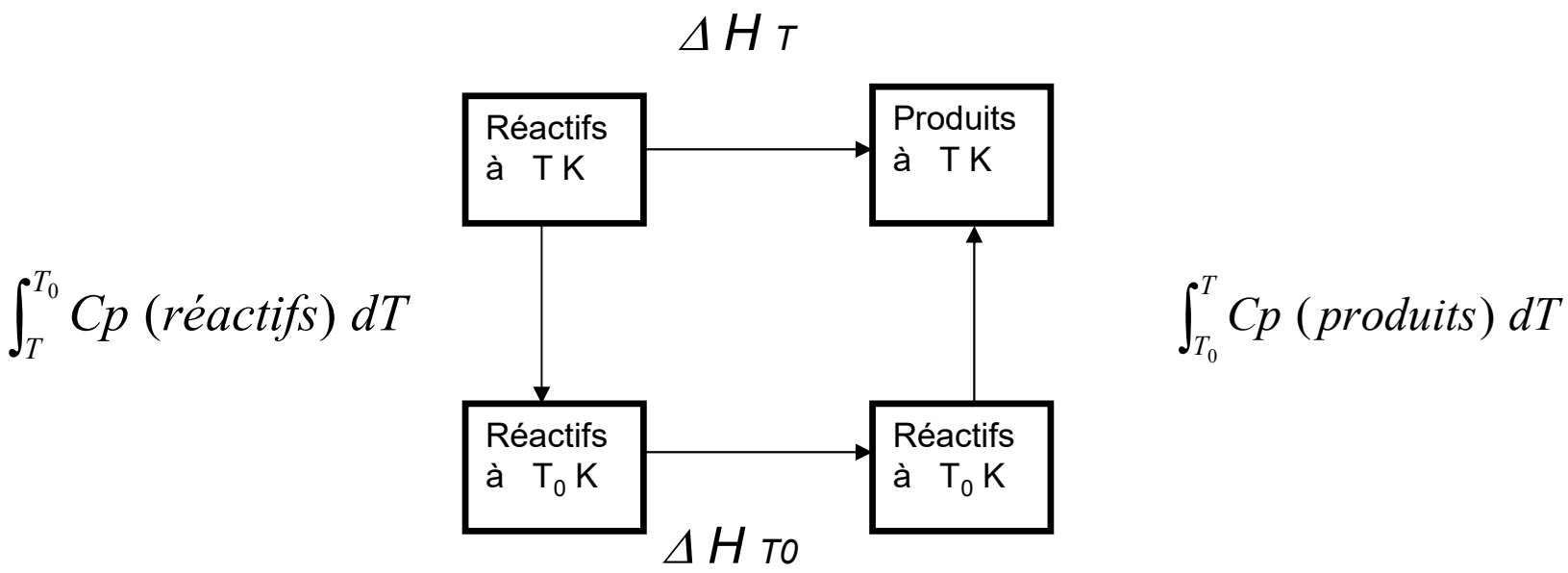
Thermodynamique Enthalpie des réactions en fonction de la température

Daniel Toueix

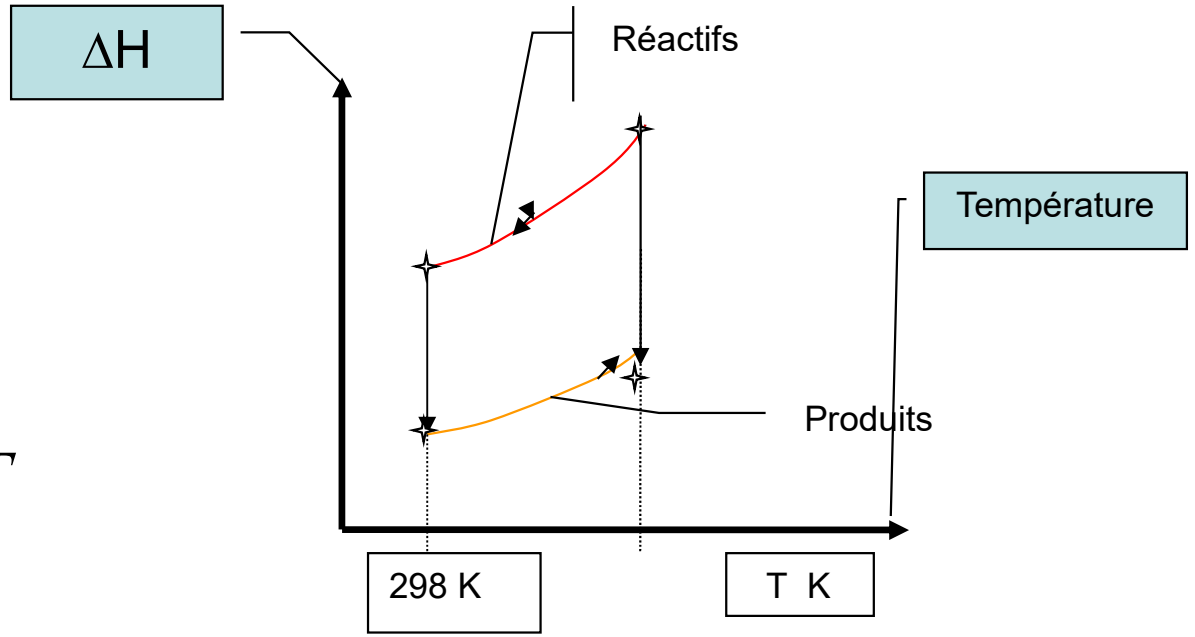
Détermination des enthalpies de réaction à pression constante en fonction de la température



En posant :

$$\Delta Cp^0 = \sum Cp° \text{ des produits} - \sum Cp° \text{ des réactifs}$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp\ dT$$



Calcul de $\Delta_r H°_T$, Loi de Kirchhoff .

Pour calculer la variation d'enthalpie de réaction à une température ***T*** quelconque, il faut connaître l' enthalpie de réaction à 298 K et utiliser la relation suivante :

$$\Delta_r H°_T = \Delta_r H°_{298} + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p \, dT$$

où $\Delta_r C_p = \Sigma\, C_p$, produits finaux - $\Sigma\, C_p$ réactifs initiaux = $\Sigma_i \nu_i . C_{pi}$.

Cette loi est connue sous le nom de loi de **Kirchhoff**.

Si ***T*** n'est pas trop éloignée de 298K, on pourra, en première approximation considérer les *Cp* comme indépendants de la température ;

sinon, il faudra tenir compte de l'expression empirique des *Cp* trouvée dans les tables :

$$\boldsymbol{Cp} = \alpha + \beta . T + \gamma\, T^2 + \delta / T ...$$

Détermination des enthalpies de réaction à pression constante en fonction de la température

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta Cp \; dT$$

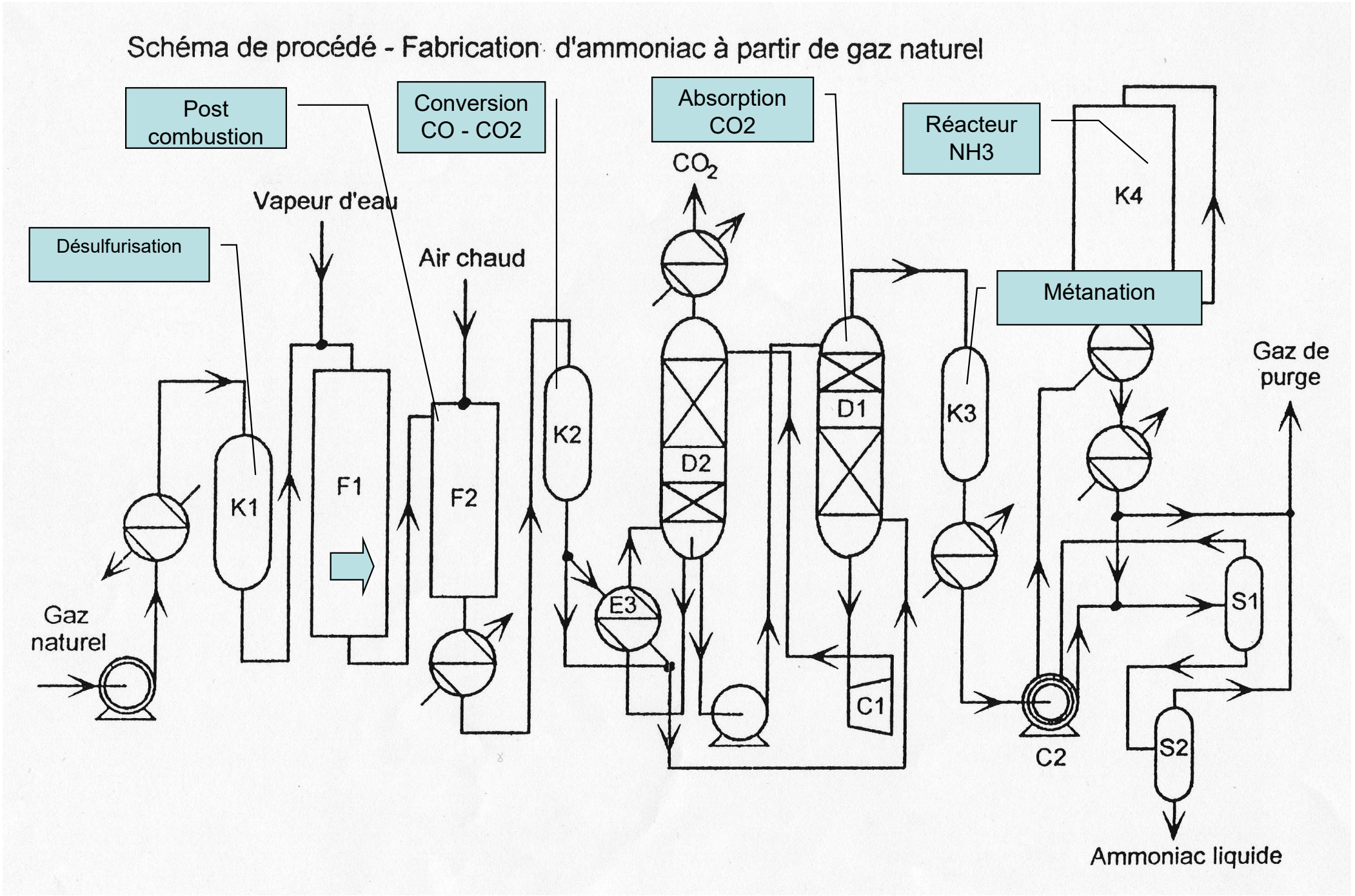
Si $\Delta Cp = 0$ alors $\Delta H_{rT} = \Delta Hr°$

Si ΔCp est indépendant de la température alors $\Delta H_{rT} = \Delta Hr° + \Delta Cp\ (T-298)$

Sinon $\Delta Cp = a + b.T + c\ T^2$

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + a(T-298) + \frac{b}{2}\left(T^2 - 298^2\right) + \frac{c}{3}\left(T^3 - 298^3\right)$$

Schéma de procédé - Fabrication d'ammoniac à partir de gaz naturel



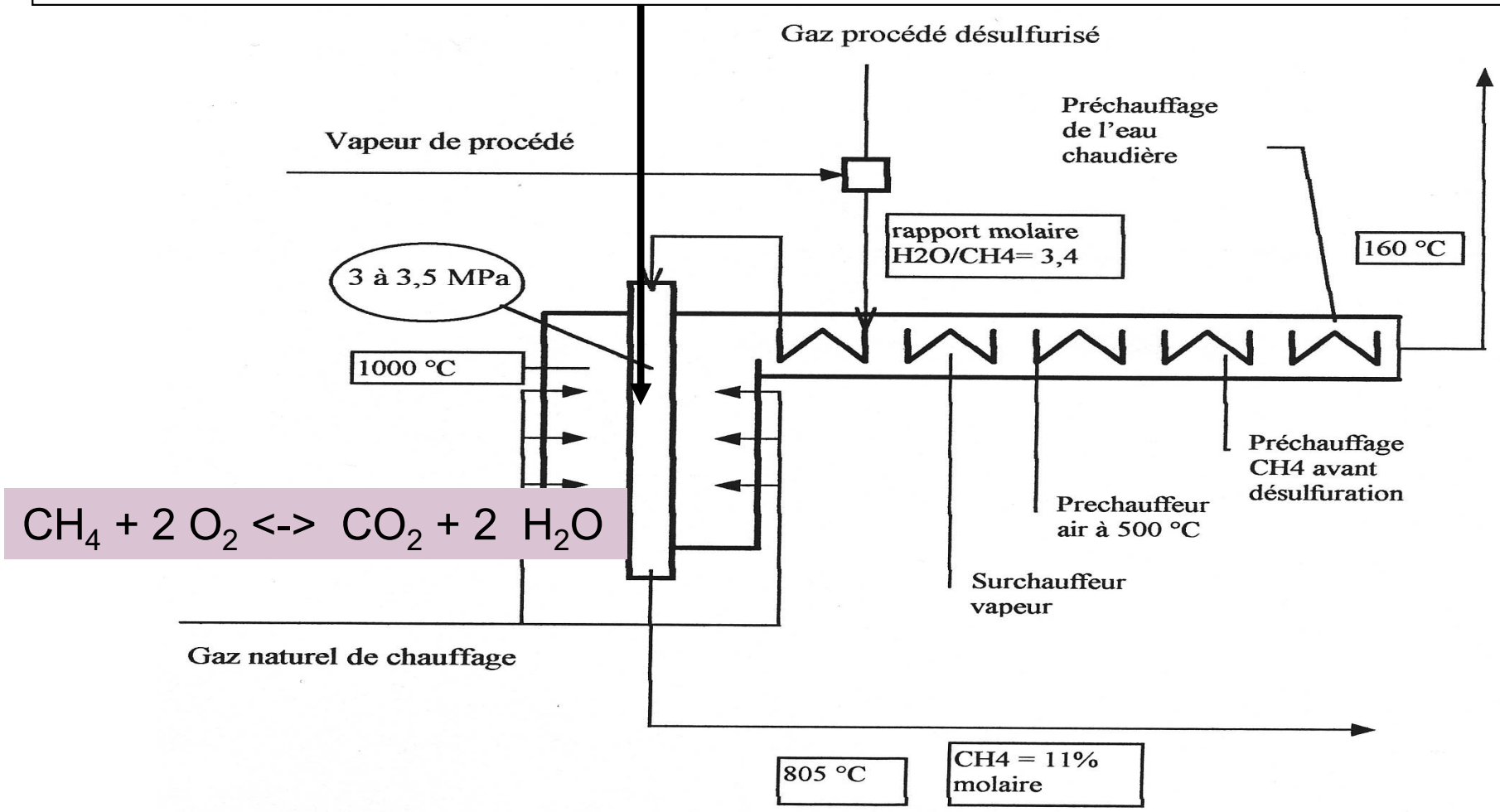
REFORMAGE CATALYTIQUE DU METHANE

$CH_4 + H_2O \longleftrightarrow CO + 3\,H_2$ (1)

$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$ (4)

$CH_4 + 2H_2O \longleftrightarrow CO_2 + 4H_2$ (2)

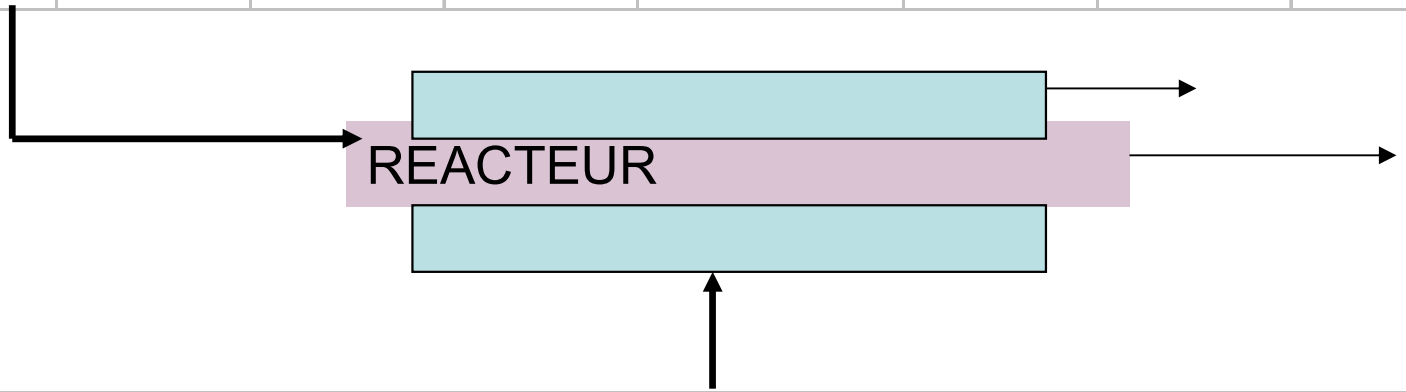
$CH_4 + CO_2 \longleftrightarrow 2\,CO + 2H_2$ (3)



$CH_4 + 2\,O_2 <-> CO_2 + 2\,H_2O$

REFORMAGE CATALYTIQUE DU METHANE

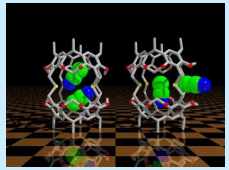
	CH4	H2O	CO	H2				
νi	-1	-1	1	3				
ΔHf°	-74,85	-241,83	-110,53	0				
Cp	35,7	33,58	29,12	28,84				
νi . ΔHf°	74,85	241,83	-110,53	0	206,15	kJ/mol		
νi . ΔCP°	-35,7	-33,58	29,12	86,52	46,36	J/(mol.K)		
Température Réaction °C		850	ΔHr	231,74	kJ/mol			



	CH4	O2	CO2	H2O				
νi	-1	-2	1	2				
ΔHf°	-74,85	0	-393,51	-241,83				
Cp	35,7	29,37	37,13	33,58				
νi . ΔHf°	74,85	0	-393,51	-483,66	-802,32	kJ/mol		
νi . ΔCP°	-35,7	-58,74	37,13	67,16	9,85	J/(mol.K)		
Température Réaction °C		1000	ΔHr	-795,41	kJ/mol			

Pour 1 mole de CH_4 converti il faut donc 0,259 moles de CH_4 utilisé comme combustible
Soit au total 1,259 moles de CH_4

Génie des Procédés.



Thermodynamique
Enthalpie des réactions en fonction de la température

Contact



D.Toueix
(Daniel.toueix@gmail.com)

