

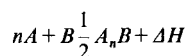
ANALYSE THERMIQUE DYNAMIQUE D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE

N. Balbi

UNIVERSITÉ DE CORSE LABORATOIRE D'HÉLIOÉNERGÉTIQUE
ROUTE DES SANGUINAIRES-VIGNOLA 20000 AJACCIO

(Reçu le 2 Mars, 1988)

The system is constituted of a glass reactor containing the reagents acetic acid-triethylamine. The formation of the addition complex is accompanied by an exothermic reaction



where $n = 1.6$.

The reactor with a reflux condenser is dipped in a thermostated oil bath, both equipped with thermocouples and the different temperatures are registered. A model of this relatively complex physical-chemical system can be constructed with the dynamic analysis of thermal curves, because the system uses a chemical reaction and a phase transformation simultaneously. The different end products have been analysed and explained. The dissociation reaction of the complex is made evident and the temperatures of dissociation determined. The model reproduces well the phenomenon and permits to study it in detail.

L'équipe « Systèmes et Modèles » du Laboratoire a mis au point une méthode de modélisation issue de l'analyse dynamique et de la connaissance physique du système. Appliquée avec succès à différents systèmes thermiques [1-4] nous nous proposons ici de l'utiliser pour l'étude du comportement de la réaction Acide Acétique-Triéthylamine en fonction de la température. A l'aide de la modélisation dynamique, nous pourrions analyser ce phénomène qui met en jeu échange thermique réaction chimique et changement de phase, et donner des précisions sur la température de dissociation du composé d'addition.

I. Experimentation

1-1) La réaction chimique

Les acides carboxyliques réagissent sur les amines tertiaires ou secondaires en donnant un complexe d'addition (par formation de liaisons hydrogène) avec effet

exothermique [5, 6]. Le phénomène est théoriquement réversible suivant les conditions expérimentales puisqu'une élévation de température détruit les liaisons hydrogène.

Le couple Acide Acétique-Triéthylamine a été bien étudié par Elegant et son équipe [7, 8], à l'aide de la calorimétrie statique (calorimètre Calvet), ce qui leur a permis d'établir le schéma :



ou $n = 1,6$ et $\Delta H = 7,73 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

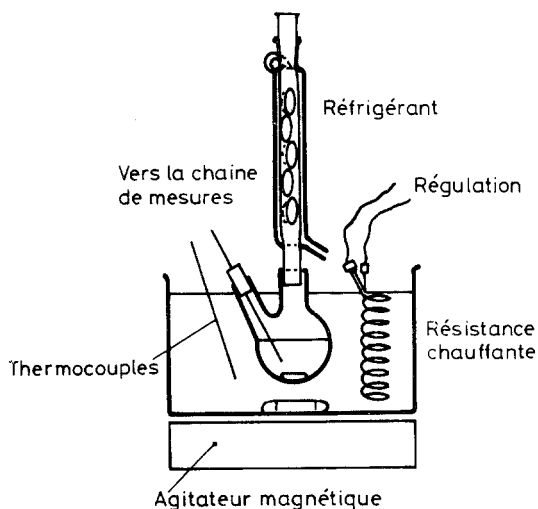
En phase liquide, cette réaction est réalisable facilement par rapport à des systèmes du type adsorption désorption.

1-2) Présentation des résultats

Le but principal de l'expérience est d'observer les conditions de réversibilité de la réaction, en élevant la température du milieu réactif afin de « casser » le composé d'addition.

Un réacteur en verre (50 cm^3) surmonté d'un réfrigérant contient du composé d'addition (préparé par ailleurs). Le réacteur est immergé dans un bain d'huile régulé en température. L'ensemble est équipé de thermocouples reliés à un système d'enregistrement et d'acquisition de données (YEW 3088 et calculateur HP 85 ; une acquisition toutes les 8 secondes).

Un agitateur magnétique placé sous l'ensemble permet d'avoir des températures homogènes (le contrôle est effectué par plusieurs thermocouples placés dans le bain).



On enregistre simultanément :

T_b : température du bain d'huile

T : température du milieu réactionnel

T_a : température ambiante.

La résistance chauffante a une puissance de 300 watts.

Schéma du montage expérimental

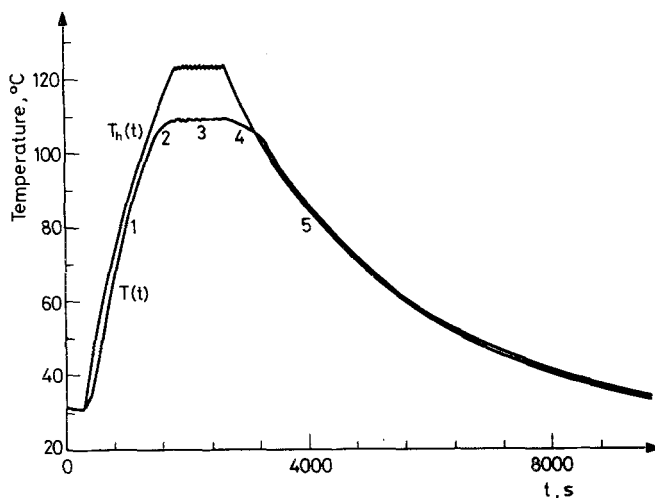


Fig. 1 Enregistrement de la température du bain d'huile et du milieu réactionnel

On fait monter régulièrement la température du bain d'huile grâce à une commande adéquate de la résistance chauffante. A température « haute », on stabilise, puis on coupe le chauffage pour observer la relaxation. Sur la figure (1), on constate qu'aux trois phases d'évolution de T_h (montée, équilibre, relaxation) correspondent cinq phases d'évolution de la température T du milieu réactionnel.

Dans la phase 1, $T(t)$ reproduit l'évolution de T_h avec un décalage régulier. A la température $T_{1,2}$ frontière entre les phases 1 et 2, la température du milieu réactionnel, continue à augmenter, mais avec une pente plus faible que celle de T_h , c'est la phase 2.

En phase 3, il y a régime stationnaire : $T = T_e$, correspondant à la température d'équilibre de T_h .

La phase 4 est identique à la phase 2, la température du milieu réactionnel descend plus lentement que celle du bain d'huile jusqu'à la température $T_{4,5}$ frontière entre les phases 4 et 5.

Enfin dans la phase 5, $T(t)$ suit la variation de T_h , toujours avec un décalage régulier.

Une série d'expériences permet de constater :

- i) la valeur d'équilibre dépend de la valeur d'équilibre de T_h dans la phase 3.
- ii) $T_{4,5} < T_{1,2}$, mais ces températures varient apparemment en fonction de l'évolution de la pente T_h en ces points.

A titre de comparaison, les mêmes expériences sont réalisées avec de l'Acide Acétique pour (fig. (2)) et de la Triéthylamine pure (fig. (3)). Le comportement est classique, on retrouve seulement 3 phases, et la température d'équilibre correspond aux températures d'ébullition des corps purs.

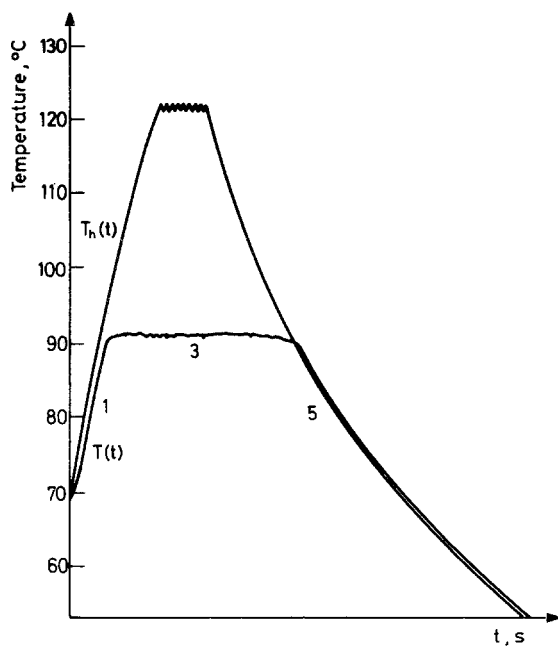


Fig. 2 Enregistrement obtenu avec de la triéthylamine pure

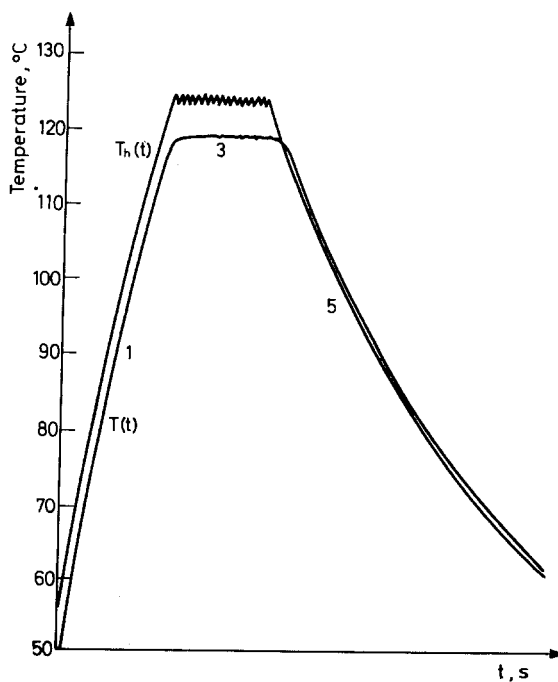


Fig. 3 Enregistrement obtenu avec de l'acide acétique pur

II Interpretation qualitative

Phase 1 : Visiblement, seul un phénomène thermique du type type chaleur sensible a lieu. La température à l'intérieur du réacteur suit régulièrement celle du bain d'huile, avec un certain décalage.

Phase 2 : A partir de $T_{1,2}$ les phénomènes intéressants ont lieu : on observe une vaporisation qui s'accompagne d'un reflux liquide au niveau du réfrigérant. La vapeur est constituée d'amine pure ; $T_{1,2}$ est supérieure à la température d'ébullition de l'amine, mais inférieure à celle de l'acide pur. Le composé d'addition se dissocie, et l'amine libérée est aussitôt vaporisée, et recondensée. La chaleur fournie par le bain d'huile est utilisée pour la dissociation du complexe, la vaporisation de l'amine et sa condensation sans que celle-ci réagisse avec l'acide, ce qui explique une pente croissante de la température du bain réactionnel inférieure à celle du bain d'huile.

Phase 3 : La température du bain d'huile est stabilisée, les phénomènes décrits en phase 2 compensent exactement la chaleur fournie par le bain, et il y a donc équilibre à la valeur T_e du milieu réactionnel, cette température T_e dépend fortement de la température d'équilibre de T_h , la décomposition du complexe n'étant pas totale.

Phase 4 : La température du bain d'huile est en relaxation, et diminue régulièrement, les phénomènes décrits ne sont plus entretenus et l'amine qui se condense donne lieu à la réaction de formation du composé d'addition, avec libération de chaleur, d'où une pente de décroissance de T « ralentie » par rapport à celle de T_h , jusqu'à la température $T_{4,5}$.

Phase 5 : Le bain réactionnel ne contient plus que le composé d'addition, on observe un phénomène purement thermique, la relaxation de T suit celle de T_h , mais décalée dans le temps.

III Modélisation

3-1) Modélisation des phases 1 et 5

Le problème est simple, et le modèle s'obtient à partir du bilan thermique.

Soit mc la masse thermique de l'ensemble (montage et réactifs) k le coefficient d'échange du réacteur par rapport au bain, en supposant tout le réacteur homogène en température.

Dans l'intervalle de temps dt , le réacteur « reçoit » la quantité de chaleur

$$dQ = k(T_h - T) dt$$

$$\text{d'où } mc dT = k(T_h - T) dt$$

$$\dot{T} = -\alpha T + \alpha T_h \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{k}{mc} \quad (1)$$

Ceci est l'équation d'évolution la plus simple possible.

3-2) Modélisation de la phase 3

L'analyse de cette phase est plus simple que celle des phases 2 et 4. Puisqu'il y a équilibre, la puissance calorifique P^+ fournie par le bain au réacteur $P^+ = +k(T_h - T)$ est compensée par la puissance calorifique utilisée P^- qui comprend 3 termes :

$$P^- = P_{\text{thermique}} + P_{\text{dissociation}} + P_{\text{vaporisation}}$$

En effet, le cycle suivant est établi : dissociation du composé d'addition, l'amine libérée est vaporisée, la vapeur échange avec la source froide, se condense etc.

Le phénomène global est donc complexe, et nous proposons une hypothèse de modélisation simplifiée : P^- est proportionnelle à la quantité d'amine effectuant le cycle, c'est-à-dire à la quantité de complexe dissocié, et cette quantité est proportionnelle à l'écart entre la température du réactif et la température de début de dissociation T_0 (qu'on détermine par ailleurs).

On a ainsi :

$$P^- = -K(T - T_0)$$

et dans la phase 3, $P^+ + P^- = 0$

$$k(T_h - T) - K(T - T_0) = 0$$

ou encore

$$\alpha(T_h - T) - \beta(T - T_0) = 0 \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{K}{mc}$$

La validité de cette hypothèse sera vérifiée par le dépouillement des courbes expérimentales.

3-3) Modélisation des phases 2 et 4

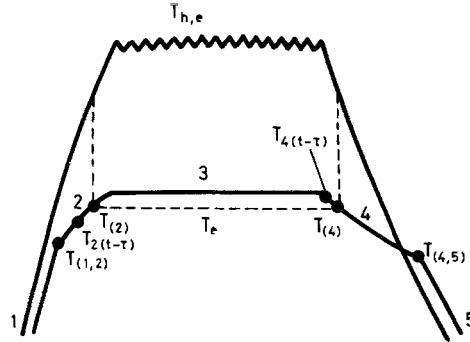
Le bilan thermique effectué dans la phase 3 devient ici,

$$mc\dot{T} = P^+ + P^- \quad (2)$$

$$\dot{T} = \alpha(T_h - T) - \beta(T - T_0)$$

Mais cette mise en équation pose un problème délicat.

Considérons 2 points « symétriques » en phase 2 et en phase 4, pour lesquels T a la même valeur et T_h une valeur sensiblement identique.



$T(t)$ devrait avoir la même pente en ces 2 points. D'après l'équation (2), en zone 2, la pente est positive alors qu'elle est négative en zone 4.

Posons

$$A = \alpha(T_h - T) \quad B = +\beta(T - T_0)$$

$$\text{zone 2 : } \dot{T}(2) = A - B > 0$$

$$\text{zone 4 : } \dot{T}(4) = A - B < 0$$

L'expérience montre que la valeur absolue de la pente dans les zones 2 et 4 n'est pas égale; on peut envisager qu'il existe un temps de retard τ concernant la puissance calorifique P^- soit :

$$P^-(t) = -K[T(t-\tau) - T_0]$$

C'est la connaissance phénoménologique du système qui permet cette hypothèse : la vapeur d'amine au contact de la source froide ne subit pas immédiatement les variations de T_h .

Le nouveau modèle s'écrit :

$$\dot{T}(t) = \alpha[T_h(t) - T(t)] - \beta[T(t-\tau) - T_0] \quad (3)$$

Dans le cas de nos 2 points « symétriques », A garde la même valeur, mais pas B .

$$B(2) = \beta[T(2)(t-\tau) - T_0]$$

$$B(4) = \beta[T(4)(t-\tau) - T_0]$$

avec

$$T(2)(t-\tau) < T(2)(t)$$

$$T(4)(t-\tau) > T(4)(t)$$

ce qui conduit à $B(2) < B(4)$

$$\dot{T}_{(2)} = A - B(2) > 0$$

$$\dot{T}_{(4)} = A - B(4) < 0$$

Signalons que ce temps de retard τ n'intervient pas dans les phases (1) et (5) où il n'y a pas de vaporisation et n'affecte pas la situation d'équilibre de la zone 3.

L'équation (3) est le modèle défini à condition de prendre :

$$\beta = 0 \quad \text{si } T(t - \tau) \leq T_0$$

IV Validation et identification du modèle

Le dépouillement des enregistrements expérimentaux permet de déduire les valeurs de α , β et T_0 .

4-1) Phases 1 et 5

La solution de l'équation $\dot{T} = -\alpha T + \alpha T_h$ (1) se construit en cherchant la solution générale de l'équation sans second membre ($\dot{T} + \alpha T = 0$) qui est de la forme $\exp(-\alpha t)$ et une solution particulière $T_p(t)$ de l'équation avec second membre. D'où l'expression de la solution générale :

$$T(t) = b \exp(-\alpha t) + T_p(t)$$

où b dépend des conditions initiales.

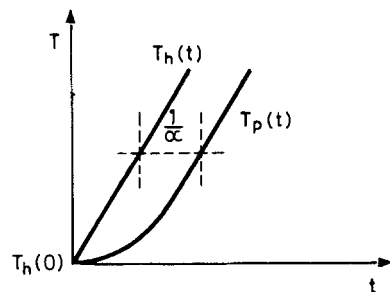
Le terme $b \exp(-\alpha t)$ représente un régime transitoire qui disparaît assez rapidement.

a) Détermination de α

Si dans une zone donnée, $T_h(t)$ est à peu près linéaire, on peut écrire :

$$T_h(t) = a_1 t + T_h(0)$$

on cherche alors $T_p(t) = a'_1 t + b'_1$



et en reportant dans l'équation (1) on obtient :

$$a'_1 + \alpha(a'_1 t + b'_1) = \alpha[a_1 t + T_h(0)]$$

en identifiant les termes de même nature, on obtient :

$$\alpha' = \alpha a_1 \quad \text{d'où} \quad a_1 = a'_1$$

et

$$a'_1 = -\alpha b'_1 + \alpha T_h(0)$$

$$\frac{a_1}{\alpha} = -b'_1 + T_h(0)$$

$$T_p(t) = a_1 t - \frac{a_1}{\alpha} + T_h(0) = a_1 \left(t - \frac{1}{\alpha} \right) + T_h(0)$$

L'étude de la série de manipulations permet de déterminer la valeur moyenne de α .

$$\alpha = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

b) Test de validité

Dans la phase 5 de relaxation, il est plus correct de représenter $T_h(t)$ non plus par une droite, mais par une exponentielle

$$T_h(t) = T_a + C \exp(-\gamma t)$$

avec T_a : température ambiante.

La valeur de γ se détermine par linéarisation logarithmique [1].

On cherche alors $T_p(t)$ de la même forme :

$$T_p(t) = a'' + b'' \exp(-\gamma t)$$

et en reportant dans l'équation (1) :

$$-\gamma b'' \exp(-\gamma t) = -\alpha[a'' + b'' \exp(-\gamma t)] + \alpha[T_a + C \exp(-\gamma t)]$$

$$a'' = T_a$$

$$-\gamma b'' \exp(-\gamma t) = \exp(-\gamma t)[- \alpha b'' + \alpha C]$$

$$-\gamma b'' = -\alpha b'' + \alpha C$$

$$b''(\alpha - \gamma) = \alpha C$$

$$b'' = \frac{\alpha C}{\alpha - \gamma}$$

$$T_p(t) = T_a + \frac{\alpha}{\alpha - \gamma} C \exp(-\gamma t)$$

Si $\alpha > \gamma T$ devient quasiment égale à T_p .

$$T_h - T_a = C \exp(-\gamma t)$$

$$T - T_a = \frac{\alpha}{\alpha - \gamma} C \exp(-\gamma t)$$

Dans ce cas :

$$\frac{T - T_a}{T_h - T_a} = \frac{\alpha}{\alpha - \gamma}$$

Le dépouillement de l'enregistrement fig. (1) permet d'obtenir la valeur de γ .

Par linéarisation logarithmique, appliquée sur $T_h(t)$ dans la phase (5), on a trouvé la valeur de $\gamma \cong 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4-2) Phases 2 et 4

Dans ces phases, le phénomène complexe est plus délicat à modéliser. Néanmoins, on cherche encore une solution particulière $T_p(t)$ correspondant à une excitation de $T_h(t)$. On remarque sur les figures représentées que pour ces phases 2 et 4 $T_h(t)$ varie de façon quasiment linéaire :

$$T_h(t) = at + T_i$$

où a est la pente de $T_h(t)$.

On écrit alors T_p sous la forme :

$T_p = ct + d$ où c est la pente de $T(t)$ dans la phase 2 ou 4 et l'on reporte dans l'équation (3) :

$$c = \alpha[at + T_i - (ct + d)] - \beta[c(t - \tau) + d - T_0]$$

En identifiant, on trouve :

$$\alpha(a - c) - \beta c = 0$$

$$\frac{c}{a} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}$$

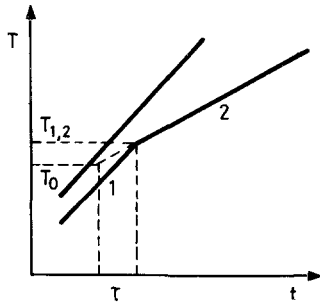
effectivement, en valeur absolue, la pente de T est plus petite que la pente de T_h .

c	a	c/a
2,7	11,5	0,23
2,2	10,5	0,21
4,5	17	0,26
1,4	5,4	0,26
2,9	13	0,22
3	13,5	0,22
3,5	16	0,22
2,8	11	0,25

Les pentes sont exprimées dans la même unité. La valeur moyenne du rapport est 0,24. On utilise la valeur moyenne de α : $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour calculer la valeur moyenne de β : $3,95 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4-3) Détermination de T_0

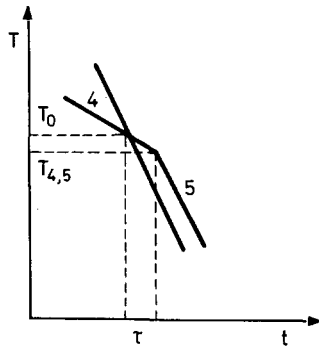
La réaction de dissociation se produit lorsque $T(t-\tau) = T_0$



A cause du temps de retard :

$$T_0 = T_{1,2} - c_2 \tau$$

où c_2 est la pente de T dans la phase 2.



De même :

$$T_0 = T_{4,5} - c_4 \tau$$

où c_4 est la pente de T dans la phase 4 mais c_4 est négatif.

$$T_0 = T_{4,5} + c_4 \tau$$

$$T_0 = \frac{|c_4| T_{1,2} + c_2 T_{4,5}}{c_2 + |c_4|}$$

et on observe bien que $T_{4,5} < T_0 < T_{1,2}$

*1° groupe d'expériences (le complexe d'addition a été nouvellement préparé)

$T_{1,2}$	c_2	$T_{4,5}$	c_4	T_0
105	2,7	101	3,3	103,2
104	3	100,5	3,5	102,5
105	3,5	100	3,5	102,5
104	4,2	101	3,5	102,4
104,5	3,5	100	3,5	102,3
104	3,5	100	3	102,4

T_0 moyen = 102,6 °C

*2° groupe d'expériences (le complexe est « recyclé »).

$T_{1,2}$	c_2	$T_{4,5}$	c_4	T_0
105	2	102	3	103,8
105	2	104	0,5	104,2
105,5	4	102	4	103,8
104,5	2	103	1	103,5
104,5	1,5	103	1	103,6
104,5	4,5	104	2,8	104,2

T_0 moyen = 103,9 °C

*3° groupe d'expériences (le complexe d'addition a été recyclé plusieurs fois).

$T_{1,2}$	c_2	$T_{4,5}$	c_4	T_0
105,5	6	103	4	104
106	5	103	4	104,8
105	2	104	3	104,4
105	5,5	104	3,5	104,4
106	5	104	4	104,9

T_0 moyen = 104,5 °C

Il faut remarquer une bonne stabilité de T_0 , dans les groupes d'expériences ; cependant plus le complexe « vieillit », plus T_0 augmente.

Ce phénomène pourrait provenir d'une dégradation de l'amine.

Lorsque T_0 est déterminé, on calcule aisément τ le temps de retard.

4-4) Etude de la phase 3

Dans cette phase d'équilibre, les hypothèses formulées ont permis d'écrire :

$$\alpha(T_h - T) - \beta(T - T_0) = 0 \quad \text{avec} \quad T = T_e$$

d'où

$$\frac{T_e - T_0}{T_h - T_0} = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1,25 \cdot 10^{-2}}{3,95 \cdot 10^{-2}} = 0,316$$

L'hypothèse la plus forte concerne le terme $\beta(T - T_0)$ du paragraphe 3-2.

Tous les paramètres étant déterminés, il reste à vérifier, d'après les enregistrements expérimentaux, la constance du rapport $\frac{T_e - T_0}{T_h - T_0}$, qui permet alors de valider l'hypothèse formulée.

T_e	110	109	109	108,5	109	108
T_0	104,5	104,5	104,5	104	104	104
T_h	123,5	119	118	120	119	116
$\frac{T_e - T_0}{T_h - T_0}$	0,29	0,31	0,31	0,28	0,33	0,33

T_e	108,5	107	108	107,5	109	109,5
T_0	102,5	102,5	102,5	102,5	102,5	102,5
T_h	123,5	121	123,5	121	125,5	128,5
$\frac{T_e - T_0}{T_h - T_0}$	0,29	0,25	0,26	0,27	0,28	0,27

La valeur moyenne du rapport $\frac{T_e - T_0}{T_h - T_0}$ est de 0,29 au lieu de 0,316, valeur calculée à partir de α et β .

Compte-tenu des hypothèses volontairement simplificatrices, pour décrire un phénomène aussi complexe, on peut considérer que la validation du modèle est acquise.

Conclusion

Le système étudié dans ce travail s'est révélé complexe et délicat, mêlant trois phénomènes thermiques différents : chaleur sensible, enthalpie réactionnelle et changement de phase.

De plus des effets non symétriques en montée et en descente de température ($T_{1,2} \neq T_{4,5}$), pentes des zones (2) et (4) de signes opposés, ont dû être pris en compte dans les équations.

En dépit de ces difficultés, une modélisation dynamique à une seule variable d'état a été réalisée. Elle permet d'aboutir à une équation différentielle ordinaire, mais nécessite la prise en compte d'un temps de retard. Avec ce modèle, ainsi obtenu, on peut faire une analyse qualitative complète et une analyse quantitative satisfaisante, en particulier, on accède à la température de dissociation du composé d'addition T_0 avec une précision de l'ordre du degré °C.

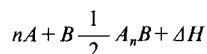
Outre cette détermination, l'apport le plus important de ce travail est de montrer clairement que la modélisation dynamique est un outil puissant, s'appliquant aux phénomènes physico-chimiques. En effet, nous avons travaillé en « situation d'usage », avec une appareillage et une instrumentation « rustiques ». Malgré tout nous avons obtenu des résultats satisfaisants et l'accès aux grandeurs recherchées,

l'analyse dynamique permettant de « distinguer » le phénomène intéressant des phénomènes parasites (échanges avec l'extérieur, etc.). Ce type d'approche doit se développer et être fécond lors de l'étude des réactions plus lentes (introduction du phénomène cinétique).

References

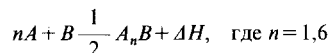
1. J. H. Balbi et N. Balbi, *Revue Entropie, ENTRPA*, 24 (1988) 49.
2. J. H. Balbi, N. Balbi, P. Orenga et G. Simonnot, *Revue Phys. Appl.*, 21 (1986) 169.
3. J. H. Balbi, N. Balbi et P. Orenga, *Journal of Power Sources*, 21 (1987) 113.
4. J. H. Balbi, N. Balbi, J. F. Durastanti, G. Girolami, P. Orenga et C. Riolacci, *Solar Energy* — A paraître.
5. S. Vinogradov et R. Linnel, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
6. J. Fidenza, Université de Nice, 1976.
7. L. Elegant, M. Salman et H. Schwob, *Thermochim. Acta*, à paraître.
8. L. Elegant, M. Salman et H. Schwob, *JCAT*, Vol. XVII, 1986, 309.

Zusammenfassung — Das System besteht aus einem Glasreaktor, der die Reaktionspartner Essigsäure und Triäthylamin enthält. Die Bildung des Additionskomplexes wird von einer exothermen Reaktion



mit $n = 1,6$ begleitet. Der Reaktor mit Rückflußkühler wird in ein Thermostat mit Ölbad getaucht und mittels Thermoelementen die verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet. Für dieses relativ komplizierte physikalisch-chemische System kann mittels dynamischer Auswertung der thermischen Kurven ein Modell konstruiert werden, da sich im System eine chemische Reaktion und eine Phasenumwandlung vollzieht. Die verschiedenen Endprodukte wurden analysiert und diskutiert. Die Existenz der Dissoziationsreaktion wird hervorgehoben und die Temperatur für die Dissoziation bestimmt. Die Erscheinung wird vom Modell gut wiedergegeben und ermöglicht eine ausführliche Untersuchung.

Резюме — Описана система со стеклянным реактором, содержащим уксусную кислоту и триэтиламин. Образование между ними аддукта сопровождается экзотермической реакцией типа:



Реактор вместе с обратным холодильником погружается в термостатированную масляную баню. Обе части системы были связаны с термопарами, с помощью которых снимались показания различных температур. Модель такой относительно сложной физико-химической системы может быть построена с динамическим анализом термических кривых, поскольку в такой системе одновременно протекает химическая реакция и фазовое превращение. Проведен анализ различных конечных продуктов реакции и дано им объяснение. Доказана очевидность наличия реакции диссоциации комплекса и определены температуры диссоциации. Приведенная модель хорошо воспроизводит это явление и позволяет детально его изучить.