

## **MODELE DYNAMIQUE A COEFFICIENTS VARIABLES DE LA REACTION ACIDE ACETIQUE - TRIETHYLAMINE**

*J. H. Balbi et N. Balbi*

UNIVERSITE DE CORSE, LABORATOIRE D'HÉLIOÉNERGÉTIQUE, VIGNOLA - ROUTE DES SANGUINAIRES 20000 AJACCIO, FRANCE

(Reçu le 10 mai 1989; sous forme révisée le 11 decembre 1989)

The reaction of acid-triethylamin in liquid phase is known. The study has been carried out in classical calorimetry (Tian-Calvet) and the enthalpy is determined. This work is accomplished in dynamycal model with variable coefficients for this chemical system is worked out. We have obtained identical results with those of classical calorimetry. The validity of the model has been proved.

Ce travail utilise un procédé de modélisation dynamique s'appuyant sur les résultats de l'analyse spectrale, appliqué à la calorimétrie dynamique, mis au point par l'équipe "systèmes et modèles". Les modèles ont été testés avec succès sur des systèmes thermiques [1, 6, 7] et thermochimiques [2, 3]. L'étude présente a lieu sur une réaction acide carboxylique-amine en phase liquide.

### *II - Procedure expérimentale*

Le Laboratoire de Thermodynamique expérimentale de Nice a étudié la réaction acide acétique-triéthylamine, indiquant le schéma réactionnel, la masse molaire du composé d'addition formé et déterminant la valeur de l'enthalpie de complexation par calorimétrie classique (calorimètre Tian-Calvet) [4, 5].

$$\Delta H = - 32,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les températures du milieu réactionnel et ambiant sont mesurées par des thermocouples reliés au système d'enregistrement et acquisition de données (une acquisition toutes les 8 secondes). La masse du réacteur est

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester  
Akadémiai Kiadó, Budapest*

déterminée avant et après le remplissage et à la fin de chaque manipulation. Le dégagement de chaleur dû à la réaction fait monter la température du milieu, ensuite celle-ci décroît régulièrement (relaxation du système).

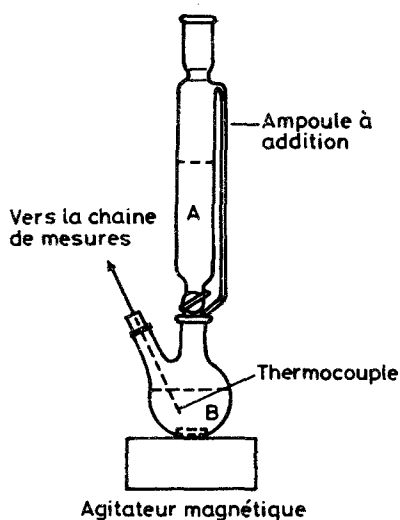


Fig.1 Montage expérimental

## II - Calorimétrie dynamique

Les modèles globaux réduits sont obtenus par application de l'analyse spectrale et modale sur les courbes réponses des systèmes, en privilégiant le critère de simplicité. Une première étude a été conduite mélangeant d'un seul jet les 2 réactifs, le modèle établi permet de retrouver la valeur de l'enthalpie réactionnelle [3] déterminée par l'équipe de Nice. Dans cette procédure, la réaction est immédiate avec un temps de réaction court. Une addition lente d'un réactif donne un temps de réaction plus long, sans trop compliquer le modèle mathématique, et on admettra que la réaction a lieu "régulièrement".

### 2.1 - Enregistrement expérimental et construction du modèle

Au temps  $t=0$  système contenant la triéthylamine a une masse équivalente en eau de  $M_0$ .

Au temps  $t$  quelconque, pendant la phase (1) la masse équivalente en eau du système  $M$  est variable.

Au temps  $t = \tau$ , la réaction est terminée: la masse équivalente en eau du système global est  $M_f$ .

$A$  = acide acétique

$m_A$  = masse de  $A$

$B$  = triéthylamine

$m_B$  = masse de  $B$

$c_B$  = capacité calorifique de  $B$

$AB$  = composé d'addition

$m_{AB}$  = masse de  $AB$

$c_{AB}$  - capacité calorifique de  $AB$

$k$  = coefficient d'échange du système avec le milieu extérieur

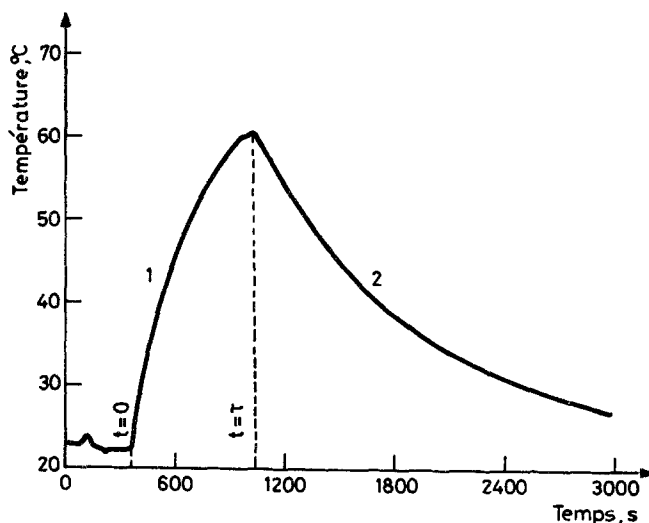


Fig.2 Enregistrement expérimental. La phase (1) est la phase de réaction chimique avec dégagement de chaleur pendant une durée  $\tau$ . La phase (2) est la phase de relaxation.

Soient  $h$  la quantité de chaleur dégagée par la réaction par unité de temps et  $q$  le débit massique du réactif  $A$ .

Le modèle est construit à partir des bilans énergétiques dans les phases (1) et (2).

Phase 1: bilan pendant le temps  $dt$

$$MdT = -k(T-T_a) dt - dm_{ACA}(T-T_a) + h dt \quad q = \frac{dm_A}{dt}$$

$$\text{On note: } \dot{T} = \frac{dT}{dt}$$

$$M\dot{T} = -k(T-T_a) - qc_A(T-T_a) + h$$

$$\dot{T} = -\frac{k + qc_A}{M}(T - T_a) + \frac{h}{M}$$

Mais  $M$  varie avec le temps, on obtient un modèle à coefficients variables, c'est-à-dire un modèle non invariant.

$$\text{En introduisant } \theta = T - T_a, \quad \dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt}$$

$$\dot{\theta} = -\frac{k + qc_A}{M}\theta + \frac{h}{M}$$

Si au temps  $T=0$ ,  $T(0) = T_a$ , qui nécessite quelques précaution opératoires, on peut écrire:

$$t=0, \theta=0 \text{ et } \dot{\theta}(0) = \frac{h}{M_0}$$

$\dot{\theta}(0)$  est la pente à l'origine, dont la mesure donne accès à  $h$ , à condition de déterminer  $M_0$ .

Phase 2: simple relaxation qui débute au temps  $t = \tau$ .

$$M_f \dot{T} = -k(T - T_a)$$

$$\text{Posons } \alpha = \frac{k}{M_f} \quad \dot{\theta} = -\alpha\theta$$

La solution de cette équation est de la forme:

$$\theta(t) = \theta(\tau) \exp [-\alpha (t - \tau)]$$

## (2-2) Resultats expérimentaux

La détermination de  $\alpha$  se fait par une linéarisation logarithmique de la courbe expérimentale dans la phase (2) et permet de calculer  $M_f$ , en enregistrant différentes relaxations avec des masses variables de complexe.

On trace la courbe  $\text{Ln}\left(\frac{\theta}{\theta(\tau)}\right) = f(t) = -\alpha(t-\tau)$  dont la pente permet de déterminer  $\alpha$ , mais aussi de s'assurer de la validité des hypothèses formulées.

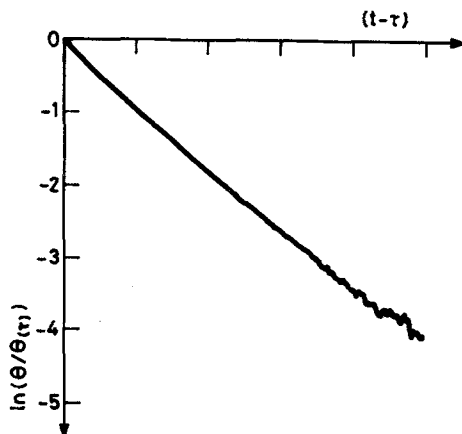


Fig.3 Détermination de  $\alpha$ .

$\alpha_i = \frac{k}{M_f - \Delta m_i c_{AB}}$  où  $\Delta m_i$  est la variation de la masse de complexe par rapport à l'expérience de base.

Lorsque la détermination de  $M_f$  est acquise, il reste après la mesure de la pente à l'origine:  $\dot{\theta}(0)$ , à déterminer  $M_o$ .

$$(1) M_f = M_o - m_{BCB} + m_{ABCAB}$$

$$m_{AB} = 23.39 \text{ g (0.1186 mole)} \quad \alpha = 1.28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{moyen}} = 0.018 \text{ cal K}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad M_f = 14.00 \text{ cal K}^{-1}$$

$$m_B = 12.00 \text{ g} \quad c_B = 0.52 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{AB} = 0.43 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad M_o = 10.17 \text{ cal K}^{-1}$$

$$\tau = 632 \text{ s}, \dot{\theta}(0) = 0.145 \text{ K s}^{-1}, \quad \text{d'où } h = 1.475 \text{ cal s}^{-1}$$

$$\Delta H = -\frac{1}{n} \int_0^{\tau} h dt = -\frac{h}{n} \int_0^{\tau} dt \quad \Delta H = -32.85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Conclusion

Cette valeur numérique est à moins de 2% de la valeur attendue, le temps de réaction est de 632 s, ce qui, à raison d'une acquisition toutes les 8 secondes, donne une bonne précision. La validité du modèle dynamique à coefficients variables démontrée et permet d'espérer un vaste champ d'applications, en particulier l'étude de réactions chimiques non instantanées et à plus long terme le traitement des systèmes non linéaires.

## Bibliographie

- 1 N. Balbi, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Corse, Corte 1988.
- 2 N. Balbi, J. Chim Phys., 86 (5) (1989), 955.
- 3 N. Balbi, Soc. Chim. Fr., 1989, n° 6, nov-déc.
- 4 L. Elegant, M. Salman et Y. Schwob, Actes des XVII J. C. A. T. Ferrara, 1986, 309.
- 5 L. Elegant, M. Salman et Y. Schwob, Thermochem. Acta 130 (1988) 149.
- 6 J. H. Balbi et N. Balbi, Entropie, 140 (1988) 49.
- 7 J. H. Balbi, N. Balbi, P. Orenga et G. Simonnot, Rev. Phys. Appl., 21 (1986) 169.

**Zusammenfassung** – Die Enthalpie der Reaktion von Essigsäure und Triethylamin in Lösung wurde bis jetzt mittels klassischer Kalorimetrie (Trian-Calvet) bestimmt. Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine Verwirklichung mit dynamischer Kalorimetrie, wobei für dieses chemische System ein dynamisches Modell mit variablen Koeffizienten erstellt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen der klassischen Kalorimetrie überein, die Gültigkeit dieses Modells konnte somit erwiesen werden.