



Cet ouvrage s'adresse initialement aux étudiants préparant l'agrégation de sciences physiques option physique à l'ENS de Lyon. Cependant, il convient également aux personnes préparant les concours pour l'enseignement supérieur (CAPES de physique-chimie) et plus généralement à tous les étudiants en sciences physiques, aussi bien à l'université qu'en classe préparatoire.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposée. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir.

Je tiens à remercier Raymond Grüber qui m'a transmis ses propres notes suite à son départ.

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Notion de cinétique formelle</b>	<b>5</b>
1	Vitesse d'une réaction	5
2	Ordre et constante de vitesse	5
3	Évolution de la constante de vitesse avec la température	6
4	Détermination de l'ordre d'une réaction	6
4.1	Méthode de dégénérescence d'ordre . . . . .	7
4.2	Méthode des conditions stœchiométriques . . . . .	7
5	Lien entre les mesures et l'ordre	7
5.1	Méthode différentielle . . . . .	7
5.2	Méthode des vitesses initiales . . . . .	7
5.3	Méthode intégrale . . . . .	8
6	Lien entre les grandeurs mesurées et la vitesse de réaction	8
7	Ce qu'il faut retenir	9
<b>II</b>	<b>Mécanistique</b>	<b>10</b>
1	Étapes élémentaires	10
1.1	Définitions . . . . .	10
1.2	Loi de Van't Hoff . . . . .	10
1.3	Représentation énergétique . . . . .	10
2	Mécanisme réactionnel	11
2.1	Catalyse . . . . .	11
2.2	Types de mécanismes réactionnels <i>HP</i> . . . . .	12
3	Du mécanisme réactionnel à la loi de vitesse	13
3.1	Approximation de l'étape cinétiquement déterminante . . . . .	13
3.2	Approximation de l'étape de pré-équilibre . . . . .	13
3.3	Approximation de l'état quasi-stationnaire . . . . .	13
<b>III</b>	<b>Notions de cinétique en réacteur ouvert</b>	<b>14</b>
1	Grandeurs usuelles	14
1.1	Débit molaire et débit volumique . . . . .	14
1.2	Temps de passage . . . . .	14
1.3	Taux de conversion . . . . .	15
2	Application à quelques réacteurs	15
2.1	Cas général . . . . .	15
3	Réacteur continu parfaitement agité (RPAC)	15

## Oraux en lien avec la thermodynamique

- LC 22 Cinétique homogène
- LC 25 Optimisation d'un procédé chimique

## Première partie

# Notion de cinétique formelle

Dans ce chapitre, les systèmes sont considérés comme fermés (sans échange de matière avec l'extérieure), homogènes, de volume constant et la température étant uniforme.

## 1 Vitesse d'une réaction

La **vitesse de disparition** d'un constituant  $A_i$  est définie comme :

$$v_d = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = -\frac{d[A_i]}{dt} \quad (1)$$

De manière analogue, la **vitesse d'apparition** d'un constituant  $A_i$  est définie comme :

$$v_a = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt} \quad (2)$$

Dans le cas d'une réaction unique ayant lieu dans le sens direct au sein du système, la vitesse de disparition d'un réactif et la vitesse d'apparition d'un produit sont positives.

Il est en général possible de relier les vitesses d'apparition et de disparition aux évolutions des avancement. Il est ainsi souvent utile de considérer la **vitesse de réaction** définie par :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (3)$$

Pour une réaction unique, le lien entre vitesse de réaction et vitesse d'apparition se fait via le coefficient stœchiométrique :

$$v = \frac{v_d}{\tilde{\nu}_i} \quad \text{pour un réactif} \quad (4)$$

$$v = \frac{v_a}{\tilde{\nu}_i} \quad \text{pour un produit} \quad (5)$$

Par exemple, pour la synthèse de l'ammoniac la vitesse de réaction est égale à :

$$v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[N_2]}{dt} \quad (6)$$

## 2 Ordre et constante de vitesse

Une réaction admet un ordre s'il est possible d'exprimer sa vitesse sous la forme :

$$v = k \prod_i [A_i]^{\alpha_i} \quad (7)$$

où :

- les  $A_i$  sont les différentes espèces chimiques intervenant dans la réaction ;
- $k$  est la **constante de vitesse** ;
- $\alpha_i$  est l'**ordre partiel** vis à vis de chacun des réactifs, la valeur de  $\sum_i \alpha_i$  est appelée **ordre global**.

⚠ De très nombreuses réactions n'admettent pas d'ordre ! Par exemple, pour la réaction :



la vitesse de réaction est égale à :

$$v = k_1 \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (9)$$

La réaction n'admet donc pas d'ordre. Cependant, il est fréquent qu'au tout début de la réaction la réaction admette un ordre par rapport aux différents réactifs appelé **ordre initial**. Par exemple, dans le cas ci-dessus, lorsque  $k_2 \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]} \ll 1$ , la vitesse peut s'écrire  $v = k_1 [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}$  et admet un ordre.

⚠ La dimension de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.

— Ordre 0 :  $[k] \equiv \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

— Ordre 1 :  $[k] \equiv \text{s}^{-1}$  ;

— Ordre 2 :  $[k] \equiv \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

### 3 Évolution de la constante de vitesse avec la température

La cinétique des réactions est en général fortement influencée par la température. En 1889, Svante August Arrhenius a proposé cette loi empirique :

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (10)$$

où  $E_a$  est l'**énergie d'activation** et est une grandeur en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Si cette grandeur est considérée comme constante, alors il est possible d'intégrer la relation précédente sous la forme :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

où  $A$  est le facteur pré-exponentiel et a la dimension de  $k$ . C'est l'impossibilité de prédire la valeur de  $A$  ou  $E_a$  qui fait que la loi d'Arrhénius reste empirique.

⚠ Cette définition de l'énergie d'activation n'a *aucun* lien avec une grandeur microscopique qu'est l'énergie de seuil.

Le plus souvent, la valeur de l'énergie d'activation est déterminée par le tracé de  $\ln(k)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ . Le coefficient directeur donne  $-\frac{E_a}{R}$ .

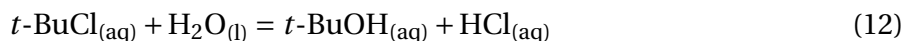
### 4 Détermination de l'ordre d'une réaction

Comme il est généralement difficile de suivre l'évolution temporelle de l'intégralité des composés chimique lors de la transformation chimique, il est généralement nécessaire de jouer sur les conditions expérimentales afin de simplifier le suivi pour se ramener à celui d'un unique réactif.

## 4.1 Méthode de dégénérescence d'ordre

Cette méthode s'appuie sur le fait de mettre un des réactifs en large excès devant les autres. Dans ce cas, la variation des réactifs en large excès est très faible et il est donc possible de considérer le terme correspondant comme constant tout au long de la transformation.

 Pour la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertibutyle :



Cette réaction admet un ordre et il est possible de la mettre sous la forme :

$$v = \underbrace{k [\text{H}_2\text{O}]^{\alpha_1}}_{k_{\text{obs}}} [\text{t-BuCl}]^{\alpha_2} = k_{\text{obs}} [\text{t-BuCl}]^{\alpha_2} \quad (13)$$

où  $k_{\text{obs}}$  est la **constante de vitesse apparente**. Il est alors plus simple de déterminer l'ordre partiel par rapport au réactif minoritaire. Pour remonter à l'ordre global, il faut alors tracer le logarithme de la constante de vitesse apparente en fonction du logarithme de la concentration, la pente donne alors l'ordre partiel par rapport au réactif mis en large excès.

## 4.2 Méthode des conditions stœchiométriques

Une autre possibilité est d'introduire les réactifs en conditions stœchiométriques. Ce choix permet d'ajouter une nouvelle contrainte entre les différentes concentrations de tous les réactifs :

$$[\text{A}_i] = \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_j} [\text{A}_j] \quad (14)$$

Ainsi, pour la synthèse de l'ammoniac :



Dans les conditions stœchiométriques :  $[\text{H}_2] = 3 [\text{N}_2]$ . Il est alors possible d'écrire :

$$v = k [\text{N}_2]^{\alpha_1} [\text{H}_2]^{\alpha_2} = k \times 3^{\alpha_2} \times [\text{N}_2]^{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (16)$$

Il est alors possible de remonter à l'ordre global de la réaction.

# 5 Lien entre les mesures et l'ordre


## 5.1 Méthode différentielle

Dans cette méthode, la vitesse est déterminée via la dérivée des vitesses en fonction du temps. Le tracé de  $\log v$  en fonction de  $\log c$  donne l'ordre (global ou partiel) qui est égal à la pente.

## 5.2 Méthode des vitesses initiales

La méthode des vitesses initiales consiste à mesurer une vitesse de réaction après un temps très court pour différentes concentrations. Ensuite, l'analyse est la même que celle menée pour la méthode différentielle.

$$v_0 = k \prod_i [\text{A}_i]_0^{\alpha_i} \quad (17)$$

 Si une réaction admet un ordre initial, elle peut ne pas en avoir un à un temps quelconque.

### 5.3 Méthode intégrale

Dans cette méthode, l'ordre est supposé. Il est alors possible de l'intégrer pour remonter à l'expression temporelle de la grandeur souhaitée. Une régression linéaire entre les grandeurs permet alors de vérifier si l'hypothèse initiale sur l'ordre est vérifiée. Les différents cas possibles sont résumés dans le tableau 1. En pratique, le coefficient de corrélation permet de trancher quelle est l'hypothèse la plus réaliste. La transformation n'étant pas toujours linéaire, il est préférable de pouvoir prendre en compte les incertitudes sur les différentes grandeurs.

Ordre	0	1	2
vitesse	$v = k$	$v = k[A]$	$v = k[A]^2$
Intégration	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$ $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$	$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$ $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
Temps de demi-réaction	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$
corrélation	$[A] = f(t)$	$\ln([A]) = f(t)$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$

**Tableau 1** – Application de la méthode intégrale pour les différents ordres. A est un réactif dont la concentration vaut  $[A]_0$  à  $t = 0$ .

Le **temps de demi-réaction** correspond au temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

Il est également possible d'utiliser le temps de demi-réaction pour faire une étude cinétique, mais c'est plus rare.

## 6 Lien entre les grandeurs mesurées et la vitesse de réaction



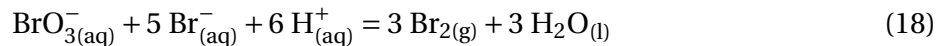
## 7 Ce qu'il faut retenir

1. Connaître les définitions de vitesse de réaction, vitesse de disparition et d'apparition ;
2. Connaître l'expression d'une vitesse de réaction si la réaction admet un ordre ;
3. Savoir utiliser la relation d'Arrhénius pour remonter à une énergie d'activation ;
4. Être capable d'utiliser les méthodes intégrales et différentielles pour remonter à un ordre global ou partiel.
5. Savoir relier une grandeur mesurée à une vitesse de réaction.

## Deuxième partie

# Mécanistique

La cinétique formelle se résume à une description macroscopique de la vitesse. Elle ne reflète aucunement la réalité microscopique des événements qui amènent effectivement à la réaction. En effet, la plupart du temps, les collisions sont au plus bimoléculaires. Ainsi, la réaction traduite au niveau macroscopique par l'équation bilan suivante :




a très peu de chance de se réaliser en pratique car elle supposerait une collision simultanée de 12 molécules ! Il faut donc bien distinguer les aspect cinétiques macro et micro-scopiques.

## 1 Étapes élémentaires

### 1.1 Définitions

Un **acte élémentaire** correspond à étape se déroulant au niveau microscopique et passant par un unique état de transition. L'**état de transition** étant une portion de l'espace des phases pour laquelle il y a équiprobabilité d'arriver aux réactifs ou aux produits de l'acte élémentaire. Cela correspond à un point selle d'ordre 1 de la surface d'énergie potentielle.

La **molécularité** correspond au nombre de molécules réactives impliquées dans l'étape élémentaire. Le plus souvent, les réactions sont unimoléculaires ou bimoléculaires. Les réactions tri-moléculaires existent mais sont plus rares.

 La formation du carbocation est une étape unimoléculaire lors d'une  $S_N1$  alors qu'une  $S_N1$  est bimoléculaire.

### 1.2 Loi de Van't Hoff


La loi de Van't Hoff indique que les ordre partiels correspondent aux coefficients stœchiométriques de chaque réactif. Par conséquent, l'ordre global est égal à la molécularité de l'étape élémentaire.

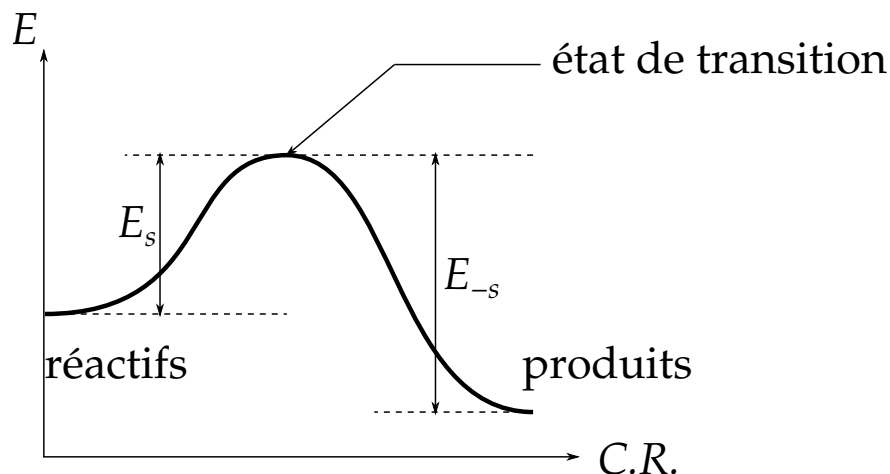
### 1.3 Représentation énergétique

Comme le nombre de coordonnées microscopiques à décrire lors d'une réaction est généralement très grand, il n'est pas possible de visualiser directement l'hypersurface correspondante. L'introduction de la **coordonnée de réaction** permet de se ramener à une représentation graphique de l'énergie en fonction d'un jeu de variables collectives correspondant au minimum énergétique pour passer des réactifs aux produits (ou abscisse curviligne du chemin d'énergie minimal).

Dans cette représentation l'état de transition correspond au maximum de l'énergie (figure 1).

La grandeur  $E_s - E_{-s}$  est en toute rigueur égale à  $\Delta_r U^\circ(0 \text{ K})$  pour la réaction. Ainsi, pour une réaction exothermique, les produits sont généralement plus bas en énergie que les réactifs et plus hauts pour une réaction endothermique.

 Le chemin réactionnel étant spécifique à chaque réaction, il est préférable de ne pas représenter deux profils d'énergie réactionnel sur le même graphique car les chemins réactionnels étant différents, l'abscisse l'est aussi.



**Figure 1** – Profil énergétique pour une étape élémentaire. L'énergie de seuil correspond à l'énergie minimale pour passer des réactifs aux produits.

⚠ Il n'y a à priori aucun lien entre la barrière d'énergie à franchir sur la surface d'énergie potentielle (énergie de seuil  $E_s$ ) et l'énergie d'activation déterminée avec la loi d'Arrhénius ( $E_a$ ). En effet, l'une est une grandeur microscopique et l'autre une grandeur macroscopique moyennée sur l'ensemble des trajectoires réactives. L'énergie d'activation est donc à priori plus grande que l'énergie de seuil.

## 2 Mécanisme réactionnel

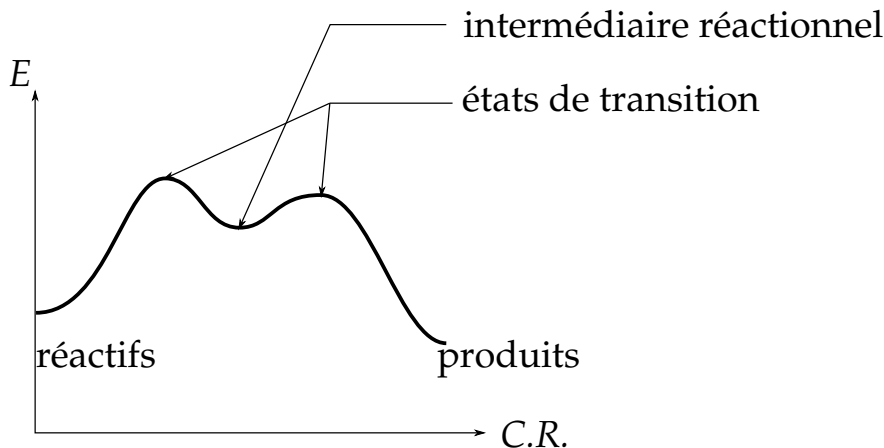
En général, les réactions correspondent à la succession de plusieurs actes élémentaires. Il y a donc une succession d'actes élémentaires qui dans leur globalité se traduisent par une réaction chimique complexe même si pris séparément la molécularité est généralement faible.

Comme plusieurs étapes élémentaires sont mises bout à bout, certaines espèces, qui ne sont pas forcément les produits finaux de la réaction sont formées lors de la séquence d'étapes. Ces minima secondaires sur la surface d'énergie potentielle sont appelés **intermédiaires réactionnels**. En pratique, il est courant d'avoir recours à des simulations numériques pour avoir une idée du mécanisme dans son ensemble. S'il est possible d'isoler un intermédiaire réactionnel postulé dans une simulation, alors il est légitime de penser que le mécanisme correspondant est bien celui emprunté expérimentalement lors de la réaction.

### 2.1 Catalyse

Pour accélérer une réaction, il est très fréquent d'avoir recours à des espèces chimiques qui bien que n'intervenant pas à l'échelle macroscopique dans l'équation bilan accélèrent considérablement la réaction. Ces espèces sont appelées **catalyseurs**. En général, la présence du catalyseur introduit de nombreux intermédiaires réactionnels avec des énergies d'activation pour chaque étape élémentaire plus faibles que celle associée à la transformation sans catalyseur.

Les composés ayant l'effet inverse des catalyseurs sont appelés **inhibiteurs**. Ils ont tout de même une grande utilité, en particulier en biologie. En effet, ils peuvent permettre de contrôler la vitesse de réaction en fonction des conditions ce qui permet une régulation des processus chimiques.




**Figure 2** – Profil énergétique d'un mécanisme réactionnel constitué de deux étapes élémentaires avec un intermédiaire réactionnel.

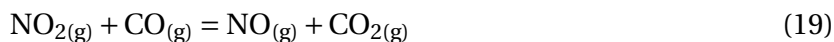
## 2.2 Types de mécanismes réactionnels *HP*

Il est fréquent de rencontrer deux types de mécanismes :

- les **mécanismes par stade** où le produit d'une étape élémentaire est le réactif de l'étape suivante ;
- les **mécanismes en chaîne** où un ou plusieurs intermédiaires réactionnels sont régénérés au cours de la réaction. Dans ce cas, la première étape où l'intermédiaire réactionnel est généré est appelée étape d'initiation, les étapes à l'origine de la consommation et de la régénération de l'intermédiaire sont appelées étapes de propagation et les étapes au cours desquelles l'intermédiaire est consommé étapes de terminaison. Les réactions radicalaires suivent souvent ce type de mécanisme ;

Il existe bien évidemment de nombreuses autres possibilités.


 Pour la réaction suivante :



le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



et correspond à un mécanisme en chaîne où le trioxyde d'azote est formé lors de la première étape avant d'être consommé lors de la seconde.

 Pour la formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome par voie radicalaire :



Le mécanisme postulé est le suivant.



Pour ce mécanisme :

- l'étape (23) correspond à l'étape d'initiation ;
- les étapes (24) et 25 sont des étapes de propagation ;
- l'étape 26 est une étape d'auto-inhibition ;
- l'étape (27) est l'étape de terminaison.

### 3 Du mécanisme réactionnel à la loi de vitesse

Dans le cas le plus général, l'écriture du mécanisme réactionnel fait intervenir de nombreuses étapes où toutes les grandeurs sont couplées entre elles. La résolution de la loi de vitesse se résume donc à la résolution d'un système d'équation différentielles couplées. La plupart du temps, il est possible de se ramener à des cas simples qui permettent de fortement simplifier cette résolution mathématique.

#### 3.1 Approximation de l'étape cinétiquement déterminante

Lorsqu'une étape est plus difficile que les autres, elle impose la vitesse globale de la réaction. En effet, les étapes en amont produisent plus de réactif pour cette étape élémentaire limitante que celle-ci ne peut en consommer et les étapes en aval transforment immédiatement les produits formés à ce stade.

Pour la réaction (19), l'étape cinétiquement déterminante est la première étape. La vitesse de cette étape est égale à  $v = v_1 = k_1 [\text{NO}_2]^2$ . La vitesse globale observée a la forme  $v = k [\text{NO}_2]^2$ . Le mécanisme postulé avec l'hypothèse de la première étape cinétiquement déterminante est en accord avec l'observation expérimentale. Le mécanisme proposé est donc plausible.

#### 3.2 Approximation de l'étape de pré-équilibre

Si l'étape cinétiquement déterminante est suffisamment lente, il est possible qu'une des étapes qui la précède ait le temps d'atteindre un état de pseudo-équilibre, il est alors possible d'écrire que le quotient réactionnel de cette étape de pré-équilibre est égal à la constante d'équilibre.

#### 3.3 Approximation de l'état quasi-stationnaire

Il est fréquent que les intermédiaires réactionnels soient des espèces métastables et qu'ils ne s'accumulent pas lors de la réaction. Dans ce cas, il est possible d'écrire que la vitesse d'apparition est égale à la vitesse de disparition pour cet intermédiaire réactionnel après l'établissement d'un régime transitoire (après un temps d'induction). Il est alors possible d'écrire que  $\frac{d[\text{IR}]}{dt} \approx 0$ .

⚠ Il ne faut surtout pas dire que la vitesse de disparition est supérieure à la vitesse de formation : il est impossible de consommer plus d'espèces dans le milieu qu'il n'y en a !

⚠ Il est important de bien préciser que cette hypothèse n'est valable qu'après un temps d'induction et pas tout le temps. En effet, aux temps courts, il y a tout de même apparition de l'intermédiaire réactionnel et aux temps très longs, il n'y en a plus. La concentration passe donc par un maximum avant de décroître vers zéro aux temps longs.

## Troisième partie

# Notions de cinétique en réacteur ouvert

S'il est intéressant de travailler en réacteur fermé, ce type de réacteur présente également des inconvénients :

- il est très difficile de suivre les temps de réaction aux temps court, en particulier lorsque le temps de réaction est de l'ordre du temps d'introduction des réactifs ;
- ce mode de fonctionnement impose des temps de vidange et un fonctionnement par cycles, ce qui entraîne des opérations de maintenance et empêche de travailler en continu ;
- les systèmes sont dans des états transitoires, il faut donc gérer les échanges de chaleur variables et l'évolution temporelle de grandeurs (pression, volume, etc).

Le monde industriel travaille préfère donc souvent travailler avec des réacteurs ouverts afin de mieux contrôler les processus de production avec des procédés industriels continus.

## 1 Grandeurs usuelles

Les grandeurs adaptées à la description des systèmes ouverts ne sont plus l'évolution temporelle des quantités de matières. Ce sont plutôt les flux qui sont pertinents pour décrire les grandeurs à l'entrée et à la sortie du réacteur (figure 3).

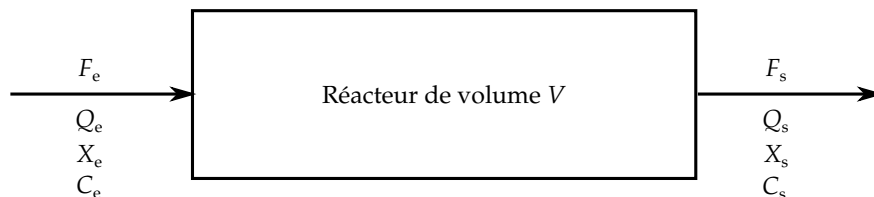


Figure 3 – Schéma d'un réacteur avec les différentes grandeurs usuellement utilisées.

### 1.1 Débit molaire et débit volumique

Le débit volumique correspond au volume totale par unité de temps qui circule en entrée ou en sortie du réacteur. En général, cette grandeur est notée  $Q$ . Si le fluide est incompressible et que la section du réacteur est fixe, le débit volumique en entrée est égal à celui en sortie.

Le débit molaire correspond à la quantité de matière en espèce  $i$  qui entre ou qui sort du réacteur par unité de temps. Le lien entre débit molaire et débit volumique se fait via la concentration :

$$F_{i,e} = C_{i,e}Q_e \quad F_{i,s} = C_{i,s}Q_s \quad (28)$$

### 1.2 Temps de passage

Le temps de passage est défini comme le temps mis pour renouveler un volume de réactif égal à celui du réacteur.

$$\tau = \frac{V}{Q_e} \quad (29)$$

S'il n'y a pas de variation du débit volumique au sein du réacteur, alors cela correspond au temps moyen qu'une particule de fluide passe dans le réacteur.

### 1.3 Taux de conversion

Le taux de conversion définit par :

$$X = \frac{c_s - c_e}{c_e} \quad (30)$$

permet de caractériser l'évolution entre l'entrée et la sortie puisque c'est le pourcentage de réactif ayant été consommé.

## 2 Application à quelques réacteurs

### 2.1 Cas général

Dans tous les cas, il faut faire un bilan entre l'entrée et la sortie pendant un intervalle de temps  $dt$  pour traduire la conservation de la quantité de matière. S'il y a  $k$  réactions ayant lieu dans le réacteur :

$$\underbrace{F_{e,i} dt}_{\text{entrée}} = \underbrace{F_{s,i} dt}_{\text{sortie}} + \underbrace{\frac{dn_i}{dt} dt}_{\text{variation dans le réacteur}} - \underbrace{\sum_k \iiint_V \bar{v}_k r_k dV dt}_{\text{consommation/production par réaction chimique}} \quad (31)$$

Cette formulation englobe le bilan fait pour un réacteur fermé qui correspond au cas particulier  $F_{e,i} = F_{s,i} = 0$ .

Pour des réacteurs fonctionnant en régime stationnaire, le terme dépendant du temps devient nul ce qui donne :

$$F_{e,i} dt = F_{s,i} dt - \sum_k \iiint_V \bar{v}_k r_k dV dt \quad (32)$$

## 3 Réacteur continu parfaitement agité (RPAC)

Pour ce modèle de réacteur, les concentrations sont homogènes au sein du réacteur et égales à leur valeur en sortie. La relation (32) pour une unique réaction devient :

$$F_{e,i} = F_{s,i} - V \bar{v}_k r_k \quad (33)$$

$$\frac{F_{s,i} - F_{e,i}}{V} = \bar{v}_k r_k \quad (34)$$

$$\frac{c_{s,i} - c_{e,i}}{\tau} = \bar{v}_k r_k = \bar{v}_k \prod_j [A_j]^{\alpha_j} \quad (35)$$

Si le fluide est incompressible et que le débit volumique est constant car dans ce cas :  $Q \times c_i = F_i$  aussi bien en entrée qu'en sortie du réacteur.

Si la vitesse de réaction s'exprime plus simplement sous la forme  $r = k [A_i]^{\alpha_i}$  alors :

$$\frac{[A_i]_e - [A_i]_s}{\tau} = \bar{v}_k k [A_i]_s^{\alpha_i} \quad (36)$$

car la concentration au sein du réacteur est égale à celle en sortie. Il est possible de ré-écrire la formule en introduisant le taux de conversion :  $[A_i]_s = [A_i]_e (1 - X)$ .

$$-\frac{X [A_i]_e}{[A_i]_e^{\alpha_i} (1 - X)^{\alpha_i}} = \tau \bar{v}_k k \quad (37)$$

Le tracé de  $\ln(c_{s,i} - c_{e,i})$  en fonction de  $\ln(c_{i,s})$  permet alors de remonter à la valeur de  $\alpha$  (équivalent de la méthode différentielle). Il est donc possible de :

- Faire varier la concentration d'entrée pour un temps de passage fixé puis mesurer la concentration en sortie pour tracer la relation entre les deux grandeurs ;
- Faire varier le débit volumique avec une concentration en entrée fixée, ce qui est généralement plus simple à faire.

Il est également possible de faire différentes hypothèses et vérifier l'hypothèse la plus probable (équivalent de la méthode intégrale).

Ordre	0	1	2
Relation	$X = \frac{k\tau}{c_{e,i}}$	$\frac{X}{1-X} = k\tau$	$\frac{X}{(1-X)^2} = c_{e,i}k\tau$
Taux de conversion	$X = \frac{k\tau}{c_{e,i}}$	$X = \frac{k\tau}{1+k\tau}$	

**Tableau 2** – Relations dans un RPAC pour un réactif pour lequel la réaction a un ordre global égal à l'ordre partiel vis à vis de ce réactif.

## Quatrième partie

# Bibliographie