# Chapitre 4
# Approche de la cinétique chimique en système ouvert

Nous nous intéressons ici à l'étude cinétique des transformations chimiques en système ouvert. De très nombreuses transformations sont réalisées dans ces conditions, par exemple la synthèse de l'ammoniac à partir du mélange gazeux formé de dihydrogène et de diazote.

Nous revenons sur la « définition » de la vitesse de la réaction que nous avons utilisée dans les chapitres précédents pour en donner une version plus générale et applicable dans toutes les situations.

Nous nous limitons à l'étude de systèmes idéaux du point de vue de l'écoulement du fluide au sein du dispositif. Nous supposons en particulier que le milieu réactionnel est homogène et nous étudions uniquement des milieux liquides de volume spécifique indépendant de la composition chimique. Nous travaillons aussi dans des conditions isothermes.

L'évolution du système est supposée être modélisée par une seule réaction chimique d'équation $0 = \sum \nu_k \mathrm{A}_k$. Des constituants inertes chimiquement (spectateurs) peuvent être présents (ils ont alors un nombre stœchiométrique nul dans l'équation de réaction).

Trois modèles de réacteurs idéaux peuvent être envisagés :

- le « réacteur batch » ou encore « réacteur fermé parfaitement agité (RFPA) » : dans ce modèle, que nous avons utilisé dans les chapitres précédents, les produits de départ sont introduits dans le réacteur à l'instant initial, mélangés et laissés dans le récipient pendant une durée déterminée. Le mélange obtenu est soutiré et les produits finaux sont éventuellement séparés des produits de départ n'ayant pas réagi. La composition du milieu réactionnel évolue avec le temps mais elle est réputée uniforme dans l'espace du fait d'une agitation parfaite.
- le « réacteur continu parfaitement agité » (RCPA) : dans ce réacteur modèle, les produits de départ sont introduits en continu, les produits finaux soutirés en continu (le flux de sortie du réacteur pouvant contenir des produits de départ n'ayant pas réagi). Le régime est **stationnaire** au sens où les concentrations sont indépendantes du temps. Elles prennent aussi la même valeur en tout point du réacteur, du fait de l'agitation réputée parfaite. En particulier, la concentration de tout composé en sortie est identique à la concentration à l'intérieur du réacteur.
- le « réacteur piston » ou « réacteur tubulaire idéal » (RP) : dans ce réacteur modèle, les produits de départ sont introduits à l'entrée du réacteur tubulaire et s'écoulent régulièrement dans le tube, au sens où les tranches de fluide perpendiculaires à la direction d'écoulement ne se mélangent pas entre elles (il n'y a pas de mélange par diffusion dans la direction de propagation du fluide). Les concentrations en constituants varient en fonction de la position de la tranche de fluide dans le tube et la longueur du réacteur est calculée de manière à ce que la concentration du produit final atteigne la valeur souhaitée en sortie.

Nous nous limitons aux deux premiers types de réacteur, pour une première approche.

This work is licensed under CC BY-NC-ND 4.0.
To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

## Sommaire

**4.1 Préliminaires . . . . . 1**
4.1.1 Notations, définitions, hypothèses de modélisation . . . . . 1
4.1.2 Bilan instantané de matière pour un constituant . . . . . 1
4.1.3 Retour sur le réacteur batch . . . . . 2
**4.2 Réacteur continu parfaitement agité (RCPA) . . . . . 2**
4.2.1 Bilan instantané . . . . . 2
4.2.2 Étude cinétique . . . . . 3

This work is licensed under CC BY-NC-ND 4.0.
To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

## 4.1 Préliminaires

### 4.1.1 Notations, définitions, hypothèses de modélisation

Dans tout ce qui suit, nous adoptons les notations (universelles ou presque) suivantes :

- $n_i$ : quantité de matière de l'espèce $A_i$, exprimée en mol.
- $C_i$ : concentration molaire de l'espèce $A_i$, exprimée en $\mathrm{mol\,m^{-3}}$ .
- $V$ : volume du réacteur, exprimé en $\mathrm{m^3}$ .
- $D_\mathrm{e}$ : débit volumique entrant dans le réacteur, à savoir volume de fluide entrant dans le réacteur par unité de temps, exprimé en général en $\mathrm{m^3\,s^{-1}}$ .
- $D_\mathrm{s}$ : débit volumique sortant du réacteur, à savoir volume de fluide sortant du réacteur par unité de temps, exprimé en général en $\mathrm{m^3\,s^{-1}}$ .
- $J_\mathrm{e}$ : débit molaire entrant dans le réacteur, à savoir quantité de constituant entrant dans le réacteur par unité de temps, exprimé en général en $\mathrm{mol\,s^{-1}}$ .
- $J_\mathrm{s}$ : débit molaire sortant du réacteur, à savoir quantité de constituant sortant du réacteur par unité de temps, exprimé en général en $\mathrm{mol\,s^{-1}}$ .
- $\rho$ : masse volumique du fluide, exprimée en $\mathrm{kg\,m^{-3}}$ .
- $w$ : vitesse de la réaction, à savoir quantité de matière consommée ou produite par unité de temps, exprimée en $\mathrm{mol\,s^{-1}}$ (débit molaire de réaction chimique). La vitesse d'un acte élémentaire est toujours comptée positivement.
- $w_i$ : vitesse de production ou de consommation du constituant $A_i$, à savoir quantité de matière consommée ou produite par unité de temps, exprimée en $\mathrm{mol\,s^{-1}}$ (débit molaire de production ou de consommation de $A_i$).
- $r$ et $r_i$ : vitesses volumiques, grandeurs analogues aux précédentes, mais ramenées à une unité de volume (on définit aussi des vitesses surfaciques dans le cas de réactions chimiques se déroulant à la surface d'un solide, par exemple d'un catalyseur). Ce sont des débits molaires volumiques de réaction chimique
- $X_i$ : taux de conversion du constituant (en général un produit de départ...) $A_i$
- $\tau$ : temps de séjour (ou temps de passage) dans le réacteur
- $k$ : constante de vitesse d'une réaction chimique (acte élémentaire ou non)

Dans tout ce qui suit, les réacteurs étudiés sont supposés fonctionner en conditions isothermes. La masse volumique du fluide est supposée constante et uniforme, de sorte que, si le réacteur de volume constant est alimenté en continu, le débit volumique sortant est égal au débit volumique entrant.

On suppose également que les concentrations molaires et les vitesses de réaction sont indépendantes du point où on les mesure (elles sont dites uniformes). Dans le cas contraire, il faut disposer de cartes de distribution de ces grandeurs, établies en injectant des traceurs dans le réacteur.

### 4.1.2 Bilan instantané de matière pour un constituant

Quel que soit le constituant considéré, sa quantité de matière se conserve pendant un laps de temps $\delta t$ : la variation de quantité de matière au sein du réacteur est composée de la quantité entrante, de la quantité sortante et de la quantité qui a réagi par la (les) réaction(s) chimique(s).

En comptant négativement la quantité sortante, positivement la quantité entrante et algébriquement la quantité qui a réagi, nous avons dès lors, avec des notations évidentes :

$$\delta n = \delta n_\mathrm{e} - \delta n_\mathrm{s} + \delta n_\mathrm{rxion}$$

Pour un constituant quelconque, le débit molaire d'entrée dans le réacteur (ou de sortie d'icelui) est relié à la quantité entrante (ou sortante) pendant la durée $\delta t$ par la relation : $\delta n = J \cdot \delta t$

Dans le cas d'une transformation modélisée par une seule réaction chimique, le débit molaire de réaction chimique (ou, ce qui revient au même, la vitesse de réaction) pour un constituant donné est relié à la quantité produite (ou consommée) par la relation : $|\delta n_i| = w_i \cdot \delta t$ avec la convention usuelle qui consiste à compter positivement la vitesse de production ou de consommation d'un constituant.

On en déduit, pour un constituant $A_i$, la relation générale entre les différents débits molaires et la vitesse de la réaction chimique, considérée ici unique :

$$\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = J_{\mathrm{e,i}} - J_{\mathrm{s,i}} + w_i \qquad \text{avec} \qquad w_i = \nu_i w \tag{4.1}$$

This work is licensed under CC BY-NC-ND 4.0.
To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

$\nu_i$ étant le nombre stœchiométrique de l'espèce $A_i$ dans l'équation de la réaction considérée.

Ramenée à une unité de volume (il est clair qu'un réacteur de grand volume transforme plus de réactifs qu'un réacteur de petit volume pendant le même laps de temps, même si la vitesse intrinsèque $w$ de la réaction chimique est la même !), la relation précédente devient :

$$r_i = \frac{J_{\mathrm{s,i}}}{V} - \frac{J_{\mathrm{e,i}}}{V} + \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \qquad \text{avec} \qquad r_i = \nu_i r \tag{4.2}$$

la vitesse volumique de réaction étant comptée positivement, les nombres stœchiométriques étant positifs pour les « produits » et négatifs pour les « réactifs ».

Il n'y a donc pas de relation simple entre la vitesse de formation (ou de disparition d'un constituant) et la variation de sa quantité de matière au sein du réacteur, dans le cas le plus général...

✍ REMARQUE – Dans le cas d'une transformation modélisée par plusieurs réactions chimiques de vitesses volumiques $r_k$, dans les équations desquelles le constituant $A_i$ possède le nombre stœchiométrique $\nu_{ki}$, la relation précédente devient :

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} = \frac{J_{\mathrm{e,i}}}{V} - \frac{J_{\mathrm{s,i}}}{V} + \sum_k \nu_{ki} r_k \tag{4.3}$$

### 4.1.3 Retour sur le réacteur batch

Dans ce cas, les débits molaires d'entrée et de sortie sont nuls. La relation fondamentale s'écrit simplement :

$$r_i = \nu_i r = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}t} \tag{4.4}$$

Nous retrouvons bien les relations classiques de cinétique, mais qui ne sont qu'un cas particulier de la relation générale et ne doivent pas être prises comme relations de **définition** de la vitesse de réaction.

En passant, nous observons qu'à volume constant, la concentration molaire est la grandeur de choix en cinétique.

## 4.2 Réacteur continu parfaitement agité (RCPA)

Comme nous y invite le programme, nous nous limitons au réacteur de volume $V$ constant fonctionnant en régime permanent, pour lequel les quantités de matière $n_i$ de tous les constituants présents sont indépendantes du temps.

Le réacteur est alimenté en continu par un débit volumique $D_{\mathrm{e}}$ de fluide (liquide ou gazeux). La masse volumique du fluide est supposée constante donc le débit volumique de sortie $D_{\mathrm{s}}$ du fluide est égal au débit d'entrée $D_{\mathrm{e}}$ noté simplement $D$.

Par ailleurs, il s'agit d'un réacteur idéal, pour lequel les concentrations $C_i$ sont supposées uniformes. Ainsi la concentration d'un constituant quelconque en sortie du réacteur est la même que celle qu'il possède au sein du réacteur.

Celui-ci fonctionne enfin en régime isotherme, il n'y a donc pas lieu d'effectuer de bilan énergétique.

### 4.2.1 Bilan instantané

La relation fondamentale (4.3) s'écrit dans ces conditions :

$$r_i = \frac{1}{V}(J_{\mathrm{s,i}} - J_{\mathrm{e,i}})$$

En observant que $D \cdot C_i = J_i$ aussi bien en entrée qu'en sortie de réacteur, nous réécrivons cette relation sous la forme :

$$r_i = \frac{D}{V}(C_{\mathrm{s,i}} - C_{\mathrm{e,i}}) \tag{4.5}$$

Le rapport $V/D$ définit le **temps de séjour** $\tau$ (ou temps de passage) dans le réacteur : pendant la durée $\tau$, il s'est écoulé dans le réacteur un volume de fluide égal au volume du réacteur, ce qui signifie qu'une particule entrée dans le réacteur a mis statistiquement la durée $\tau$ pour en sortir.

This work is licensed under CC BY-NC-ND 4.0.
To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Le bilan instantané pour le réacteur RCPA s'écrit alors :

$$r_i = \frac{1}{\tau}(C_{\mathrm{s,i}} - C_{\mathrm{e,i}}) \tag{4.6}$$

Nous observons ainsi que la mesure d'une vitesse de réaction ne nécessite plus que le relevé des concentrations en réactifs à l'entrée et à la sortie du réacteur, sans la moindre étude en fonction du temps ni la moindre intégration d'équation différentielle. C'est ce qui fait l'intérêt de ce type de réacteur.

### 4.2.2 Étude cinétique

Considérons une transformation modélisée par une seule réaction chimique d'équation :

$$a\,\mathrm{A} \quad = \quad \mathrm{B} + \mathrm{C}$$

On suppose que la réaction chimique admet un ordre $p$ par rapport à A : la vitesse de disparition de A s'écrit :

$$r_{\mathrm{A}} = ak \cdot (C_{\mathrm{A}})^p$$

Le bilan instantané devient : $ak \cdot (C_{\mathrm{A}})^p = \dfrac{D}{V}(C_{\mathrm{e,A}} - C_{\mathrm{s,A}})$ soit, sachant que la concentration en sortie est la même que la concentration au sein du réacteur :

$$ak \cdot (C_{\mathrm{A}})^p = \frac{D}{V}(C_{\mathrm{e,A}} - C_{\mathrm{A}})$$

Pour accéder à la valeur de $p$, il suffit donc, à volume de réacteur et à concentration en entrée constants, de faire varier le débit d'alimentation en réactif et de mesurer la valeur de la concentration de sortie. En pratique, on trace la courbe :

$$\ln \frac{C_{\mathrm{e,A}} - C_{\mathrm{A}}}{c^\circ} = f\left(\ln \frac{C_{\mathrm{A}}}{c^\circ}\right)$$

Si la réaction possède un ordre par rapport à A, les points expérimentaux s'alignent sur une droite de coefficient directeur $p$ dont l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à la constante de vitesse $k$.

This work is licensed under CC BY-NC-ND 4.0.
To view a copy of this license, visit https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/