

# Cinétique

## Cinétique en réacteur fermé

La vitesse molaire volumique s'exprime de deux manières :

- par sa définition de base :  $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$  .
- à l'aide des concentrations des réactifs :  $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q$  .

Remarque : p et q sont les ordres partiels des réactifs. La somme des ordres partiels est appelé ordre global de la réaction.

On utilise différentes méthodes pour déterminer les ordres partiels :

- **Méthode d'Ostwald** : On choisit alors un réactif **en très large excès** par rapport à l'autre. Si  $[B] \gg [A]$  initialement, alors au fur et à mesure de la réaction, les deux concentrations vont diminuer, mais celle de [B] va rester quasiment la même qu'au début. On peut alors écrire :

$$v = k_{app} \cdot [A]^p .$$

- **Méthode différentielle** : on linéarise l'expression  $v = k_{app} \cdot [A]^p$  .

On obtient donc :  $\ln(v) = \ln(k_{app}) + p \cdot \ln[A]$  . La pente de la droite  $\ln(v) = f(\ln[A])$  nous donne l'ordre partiel p.

- **Méthode intégrale** : on suppose un ordre partiel (souvent 0, 1 ou 2) et on résout l'équation différentielle :

$$\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = k_{app} \cdot [A]^p .$$

On retrouve alors un tracé à effectuer et une régression linéaire :

Ordre	0	1	2
Tracé	$[A] = f(t)$	$\ln[A] = f(t)$	$1/[A] = f(t)$

La constante de vitesse k dépend de la température suivant la loi d'Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

où A est le facteur pré-exponentiel (même unité que k) et  $E_A$  l'énergie d'activation (J/mol).

## Mécanismes réactionnels

Une réaction, modélisée par une équation-bilan, peut se dérouler en plusieurs étapes. Il s'agit d'**actes élémentaires** se déroulant à l'échelle microscopique. Il s'agit généralement d'étapes avec :

- un nombre restreint de molécules,
- un nombre restreint de créations/ruptures de liaisons.

**Loi de Van't Hoff** : les ordres partiels sont égaux à la molécularité (nombre de molécules) des réactifs dans le cas d'un acte élémentaire.

Dans un mécanisme :

- si  $a$  molécules A sont consommées par une réaction  $i$ , on aura :  $\frac{d[A]}{dt} = -a \cdot v_i$  .
- si  $b$  molécules A sont créées par une réaction  $j$ , on aura :  $\frac{d[A]}{dt} = +b \cdot v_j$  .
- si  $a$  molécules A sont consommées par une réaction  $i$  et  $b$  molécules A sont créées par une réaction  $j$ , on aura :  $\frac{d[A]}{dt} = +b \cdot v_j - a \cdot v_i$  .

**AEQS (approximation des états quasi-stationnaires)** : Pour un intermédiaire réactionnel IR (espèce formée puis consommée pendant la réaction), on a après un temps d'induction :

$$\frac{d[IR]}{dt} = 0 \text{ .}$$

**Etape cinétiquement déterminante (limitante)** : La vitesse globale du mécanisme correspond à celle de l'étape la plus lente.

**Méthode pour les exercices** : Vous disposez de l'équation-bilan et du mécanisme (l'ensemble des actes élémentaires). L'idée est d'**exprimer**  $\frac{dc}{dt}$  **pour une des espèces de l'équation-bilan** à l'aide du mécanisme. Souvent les concentrations des IR vont apparaître dans cette expression. Il faut alors utiliser l'AEQS pour remplacer ces concentrations.

## Cinétique en réacteur ouvert

On utilise toujours le bilan suivant :

$$F_e = F_s + D + \frac{dn}{dt}$$

Il s'agit des débits molaires (mol/s) suivants : entrée, sortie, réaction et accumulation.

### Définitions utilisées :

- Débit volumique (L/s) :  $Q$ . Il permet de remplacer  $F_e$  et  $F_s$  par  $Q.C_e$  et  $Q.C_s$
- Temps de passage :  $\tau = \frac{V}{Q}$  .
- Taux de conversion :  $X = \frac{D}{F_e}$  .
- En régime stationnaire :  $\frac{dn}{dt} = 0$  .

**Méthode pour les exercices** : On se place toujours en régime stationnaire. L'idée est de remplacer le débit de réaction  $D$  par  $v.V$  (où  $V$  est le volume du réacteur et  $v$  la vitesse de réaction). On fait ensuite apparaître les concentrations en remplaçant  $F_e$ ,  $F_s$  et  $v$  (pour  $v$  on utilise la formule avec la constante de vitesse  $k$ ).

Petite subtilité : dans l'expression de  $v$ , on utilise la concentration de sortie (on suppose que c'est homogène donc  $C = C_s$ ).