

Rappels de cinétique. Stœchiométrie, notions de taux de conversion et d'avancement

I.1. Vitesse de réaction

I.1.1. Réaction à stœchiométrie unique (ou réaction simple)

L'équation stœchiométrique se traduit par l'écriture d'une réaction de bilan qui indique les nombres de moles consommées et produites :

$$\sum \alpha_j A_j = 0 \quad (\text{I.1})$$

Où A_j est une espèce réactive et α_j son coefficient stœchiométrique qui est par convention positif pour un produit et négatif pour un réactif.

Exemple 1

Soit la réaction de Deacon : $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

En posant $A_1 = \text{HCl}$, $A_2 = \text{O}_2$, $A_3 = \text{Cl}_2$ et $A_4 = \text{H}_2\text{O}$, cette réaction s'écrit suivant l'équation stœchiométrique (I.1) :

$$-4A_1 - A_2 + 2A_3 + 2A_4 = 0$$

Pour un système fermé de composition homogène et de volume V , la vitesse de formation d'un constituant chimique A est égale au quotient par V de la dérivée par rapport au temps de sa quantité de matière. Sa vitesse de disparition est égale à l'opposée de sa vitesse de formation :

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{I.2})$$

Unité : $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

La vitesse de réaction chimique homogène s'écrit :

$$r = \frac{1}{\alpha_j V} \frac{dn_j}{dt} \quad (\text{I.3})$$

$$D'où : r_j = \alpha_j r \quad (\text{I.4})$$

I.1.2. Réaction à stœchiométrie multiple

Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément, l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$\sum_j \alpha_{ij} A_j = 0 \quad (\text{I.5})$$

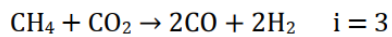
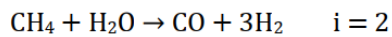
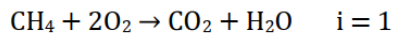
Où α_{ij} est le coefficient stœchiométrique de l'espèce A_j dans la réaction i .

La vitesse de la transformation du constituant A_j dans l'ensemble des réactions appelé aussi le débit net de production s'écrit :

$$R_j = \sum_i \alpha_{ij} r_i \quad (I.6)$$

Exemple 2

L'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse peut être représentée par les réactions suivantes :



Dans ce système de réactions se trouvent six constituants ($j = 1, 2, \dots, 6$) et trois réactions ($i = 1, 2, 3$). En posant $A_1 = \text{CH}_4$, $A_2 = \text{O}_2$, $A_3 = \text{CO}_2$, $A_4 = \text{H}_2\text{O}$, $A_5 = \text{CO}$ et $A_6 = \text{H}_2$, ces réactions multiples s'écrivent suivant l'équation stœchiométrique (I.5) :

$$-A_1 - 2A_2 + A_3 + A_4 = 0 \quad i = 1$$

$$-A_1 - A_4 + A_5 + 3A_6 = 0 \quad i = 2$$

$$-A_1 - A_3 + 2A_5 + 2A_6 = 0 \quad i = 3$$

A partir de l'équation (I.6), la vitesse de réaction des constituants est :

$$R_1 = -r_1 - r_2 - r_3$$

$$R_2 = -2r_1$$

$$R_3 = +r_1 - r_3$$

$$R_4 = +r_1 - r_2$$

$$R_5 = +r_2 + 2r_3$$

$$R_6 = +3r_2 + 2r_3$$

I.1.3. Expression de la vitesse en fonction du mélange réactionnel

- Soit une réaction chimique irréversible :



La vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations C_j par l'expression :

$$r = k f(C_A) = k \prod_j C_j^{n_{Aj}} \quad (I.8)$$

Les exposants n_{Aj} sont les ordres partiels de la réaction par rapport à A, B et R. k est la constante de vitesse qui varie en fonction de la température T suivant la relation d'Arrhénius : $k = k_0 e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)}$. k_0 est un facteur préexponentiel, E l'énergie d'activation et R , la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'une réaction élémentaire, les ordres partiels sont confondus avec les coefficients stœchiométriques :

$$r = k \prod_j C_j^{\alpha_j} \quad (\text{I.9})$$

D'où la vitesse de la réaction (I.7) est :

$$r = k C_A^{\alpha_1} C_B^{\alpha_2} \quad (\text{I.10})$$

- Dans le cas d'une réaction équilibrée :



La vitesse de la réaction peut s'exprimer par :

$$r = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\alpha_2} - k_2 C_R^{\alpha_3} \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme représente la vitesse du processus direct (1) et le second celui du processus inverse (2).

De manière générale :

$$r = k_1 \prod_j C_j^{\alpha_j} - k_2 \prod_j C_j^{\alpha_j'} \quad (\text{I.13})$$

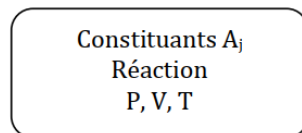
A l'équilibre, $r = 0 \Rightarrow r_1 = r_2 : k_1 \prod_j C_j^{\alpha_j} = k_2 \prod_j C_j^{\alpha_j'}$ et la constante d'équilibre s'exprime comme suit :

$$k_C = \frac{k_1}{k_2} = \prod_j C_j^{\alpha_j' - \alpha_j} \quad (\text{I.14})$$

I.2. Notions de taux de conversion et d'avancement

I.2.1. Système fermé

Un système fermé est constitué d'un mélange réactionnel, supposé de composition uniforme, évolue en fonction du temps (du fait de la réaction chimique) sans échanger de la matière avec l'extérieur.



Système fermé

Tels que :

P est la pression, V est le volume du réacteur et T la température.

I.2.1.1. Réaction simple

I.2.1.1.1. Taux de conversion X_A

Soit la réaction (I.7) : $\alpha_1 A + \alpha_2 B \rightarrow \alpha_3 R$

A est le réactif limitant ou réactif clé.

$$A \text{ t} = 0 \rightarrow n_A = n_{A0}$$

$$A \text{ t} \neq 0 \rightarrow n_A \text{ (nombre de moles de A restant à l'instant t)}$$

Donc, la quantité de A convertie à l'instant t est $n_{A0} - n_A$.

Le taux de conversion X_A ou taux de transformation ou plus simplement la conversion est la fraction de A convertie au cours de la réaction :

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (\text{I.19})$$

D'où :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A) \quad (\text{I.20})$$

La conversion permet de relier les quantités des diverses espèces réactives, pour une réaction simple :

$$n_j = n_{j0} - \frac{\alpha_j}{\alpha_1} n_{A0} X_A \quad (\text{I.21})$$

Donc les quantités n_B et n_R de la réaction (I.8) peuvent s'écrire :

$$n_B = n_{B0} - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} n_{A0} X_A$$

$$n_R = n_{R0} + \frac{\alpha_3}{\alpha_1} n_{A0} X_A$$

$$\text{Si à t} = 0, n_{R0} = 0 \rightarrow n_R = \frac{\alpha_3}{\alpha_1} n_{A0} X_A$$

Tels que :

$$\alpha_1 < 0, \alpha_2 < 0 \text{ et } \alpha_3 > 0$$

I.2.1.1.2. Degré d'avancement de la réaction ξ

Le degré d'avancement permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction entre son état initial (avant réaction) et son état final (après réaction).

Le degré d'avancement ξ est défini comme étant le nombre de moles qui se transforment au cours de la réaction :

$$\xi = \frac{n_j - n_{j0}}{\alpha_j} \quad (I.22)$$

D'où :

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j \xi \quad (I.23)$$

I.2.1.1.3. Avancement généralisé χ

L'avancement généralisé χ caractérise une réaction et non un constituant particulier. Il représente la fraction nette qui se transforme au cours de la réaction :

$$\chi = \frac{n_j - n_{j0}}{\alpha_j n_0} = \frac{\xi}{n_0} \quad (I.24)$$

Tel que : n_0 est nombre total de moles de constituants actifs dans l'état de référence :

$$n_0 = \sum_j n_{j0}$$

D'où :

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi \quad (I.25)$$

χ est un nombre sans dimension. Il varie entre 0 et une valeur limite χ_L déterminée par la consommation totale du réactif limitant :

$$\chi_L = \frac{n_{j0}}{-\alpha_j n_0}$$

- **Relation entre X_A , ξ et χ**

A partir des équations (I.20), (I.23) et (I.25) :

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

$$n_j = n_{j0} + \alpha_j \xi$$

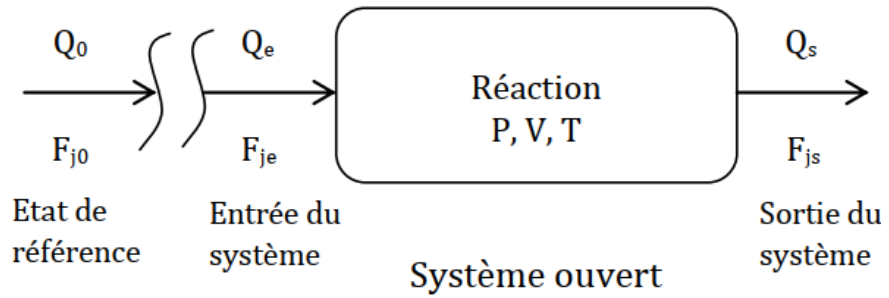
$$n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi$$

$$\Rightarrow \xi = n_0 \chi = \frac{n_{A0} X_A}{-\alpha_j} \quad (I.26)$$

Dans le cas où la réaction se fait à partir d'un réactif unique : $A \rightarrow$ produits, $n_0 = n_{A0}$ et $\alpha_A = -1$, dans ce cas, l'avancement généralisé est confondu avec le taux de conversion : $\chi = X_A$.

I.2.2. Système ouvert

Un système ouvert échange de la matière avec l'extérieur : par l'alimentation (ou l'entrée) et par le soutirage (ou la sortie). Les contraintes stœchiométriques de la réaction s'appliquent aux quantités d'espèces chimiques consommées ou produites à l'intérieur du système.



Par définition, $\xi = 0$ et $\chi = 0$ dans l'état de référence

F_j : flux molaire du constituant j , mol.s^{-1}

F_{j0} : flux molaire du constituant j à l'état de référence, mol.s^{-1}

F_{je} : flux molaire du constituant j à l'entrée du réacteur, mol.s^{-1}

F_{js} : flux molaire du constituant j à la sortie du réacteur, mol.s^{-1}

Q_0 : débit volumique à l'état de référence, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

Q_e : débit volumique à l'entrée du réacteur, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

Q_s : débit volumique à la sortie du réacteur, $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$

1.2.2.1. Réaction simple

Dans un système ouvert, le flux molaire F_j peut être exprimé en fonction de ξ et χ en tout point de l'écoulement permanent :

$$F_j = F_{j0} + \alpha_j \xi \quad (\text{I. 29})$$

A l'entrée du réacteur : $F_{je} = F_{j0} + \alpha_j \xi_e$

A la sortie du réacteur : $F_{js} = F_{j0} + \alpha_j \xi_s$

Entre l'entrée et la sortie du réacteur : $F_{js} = F_{je} + \alpha_j (\xi_s - \xi_e)$ (I. 30)

$$F_j = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi \quad (\text{I. 31})$$

F_0 est le flux molaire total des constituants actifs dans l'état de référence :

$$F_0 = \sum_j F_{j0}$$

A l'entrée du réacteur : $F_{je} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_e$

A la sortie du réacteur : $F_{js} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_s$

Entre l'entrée et la sortie du réacteur : $F_{js} = F_{je} + \alpha_j F_0 (\chi_s - \chi_e)$ (I. 32)

Si l'état de référence est confondu avec l'entrée du réacteur $\Rightarrow F_{j0} = F_{je}$, $\xi_e = 0$ et $\chi_e = 0$

Donc les équations (I.29) et (I.32) peuvent s'écrire :

$$F_{js} = F_{j0} + \alpha_j \xi_s$$

$$F_{js} = F_{j0} + \alpha_j F_0 \chi_s$$

On peut noter ξ_s par ξ et χ_s par χ

I.2.2.2. Réactions multiples

Pour un système ouvert, les flux molaires des constituants du mélange réactionnel peuvent être exprimés en fonction de ξ et χ comme suit :

$$F_j = F_{j0} + \sum_i^m \alpha_{ij} \xi_i \quad (I.33)$$

$$F_j = F_{j0} + F_0 \sum_i \alpha_{ij} \chi_i \quad (I.34)$$

ξ_i et χ_i sont respectivement le degré d'avancement et l'avancement généralisé de la $i^{\text{ème}}$ réaction.

En résumé, toutes les définitions présentées dans le cas d'un système fermé sont transposables au cas d'un système ouvert en régime permanent en remplaçant les nombres de moles n_j par les flux molaires F_j .

I.3. Variation du volume réactionnel en fonction de l'avancement

I.3.1. Phase gazeuse

I.3.1.1. Réaction simple

En phase gazeuse, on devra prendre en compte la variation du volume gazeux s'il y a variation de T, P ou du nombre de moles total. On cherche à exprimer le volume à un instant t en fonction du volume dans les conditions de référence V_0 . On supposera le gaz parfait.

- Cas d'un système fermé

Soit :

V_1 : volume occupé par n_1 moles de l'espèce I (inerte)

V_j : volume occupé par n_j moles de l'espèce j

$$V_I = n_I \frac{RT}{P} \text{ et } V_j = n_j \frac{RT}{P}$$

Le volume total du mélange réactionnel s'écrit :

$$V_t = V_I + \sum_j V_j$$

$$V_t = \frac{RT}{P} \left(n_I + \sum_j n_j \right) \quad (I.35)$$

A partir de l'équation (I.25) : $n_j = n_{j0} + \alpha_j n_0 \chi$

$$\sum_j n_j = \sum_j n_{j0} + \sum_j \alpha_j n_0 \chi = n_0 + n_0 \chi \Delta \alpha$$

Avec :

$$n_0 = \sum_j n_{j0} \text{ et } \Delta \alpha = \sum_j \alpha_j$$

L'équation (I.35) s'écrit :

$$V_t = \frac{RT}{P} (n_I + n_0 + n_0 \chi \Delta \alpha) \quad (I.36)$$

Dans les conditions de référence $P = P_0$, $T = T_0$ et $\chi = 0$, le volume total V_0 s'écrit :

$$V_0 = \frac{RT}{P} (n_I + n_0) \quad (I.37)$$

A partir des équations (I.36) et (I.37), le volume total à l'instant t s'écrit :

$$V_t = V_0 \beta (1 + \varepsilon \chi) \quad (I.38)$$

Avec :

$$\beta = \frac{TP_0}{T_0P} : \text{facteur d'expansion physique}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta \alpha n_0}{n_0 + n_I} = \frac{\Delta \alpha}{1 + I} : \text{facteur d'expansion chimique}$$

$$I = \frac{n_I}{n_0} : \text{rapport ou taux d'inertes}$$

V_t peut aussi être exprimé en fonction du taux de conversion X_A :

$$V_t = V_0 \beta (1 + \varepsilon_A X_A)$$

Avec :

$$\varepsilon_A = \varepsilon \frac{n_{A0}}{-\alpha_j n_0}$$

I.3.1.2. Réactions multiples

A partir de l'équation (I. 35): $V_t = \frac{RT}{P} \left(n_I + \sum_j n_j \right)$

et de l'équation (I. 28): $n_j = n_{j0} + n_0 \sum_i^m \alpha_{ij} \chi_i$

Le volume total V_t s'écrit :

$$V_t = V_0 \beta \left(1 + \sum_i \varepsilon_i \chi_i \right) \quad (I. 39)$$

Avec :

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta \alpha_i}{1 + I} : \text{facteur d'expansion chimique de la } i^{\text{ème}} \text{ réaction}$$

$$\Delta \alpha_i = \sum_j^m \alpha_{ij}$$

- Cas d'un système ouvert

En phase liquide, le débit est uniforme (débit d'entrée = débit de sortie). En phase gazeuse, gaz parfait : le volume du réacteur et la pression étant constants, c'est le débit volumique, Q , qui va varier entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Les équations précédentes sont à transposer :

Systeme fermé Systeme ouvert

$$\begin{array}{ccc} n_j & \longrightarrow & F_j \\ V & & Q \end{array}$$

- Cas d'une réaction simple : $Q = Q_0 \beta (1 + \varepsilon \chi)$

- Cas de réactions multiples : $Q = Q_0 \beta \left(1 + \sum_i \varepsilon_i \chi_i \right)$

I.3.2. Phase liquide ou phase condensée

En phase liquide, le volume occupé par une mole du constituant j n'est pas RT/P . Le volume total de la phase réactionnelle s'écrit :

$$V_t = n_I v_I + \sum_j n_j v_j$$

Tels que :

v_I : volume molaire partiel des inertes, $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

v_j : volume molaire partiel du constituant actif j , $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

En exprimant n_j en fonction des avancements dans le cas d'une réaction simple :

$$V_t = n_I v_I + \sum_j n_{j0} v_j + n_0 \chi \sum_j \alpha_j v_j \quad (\text{I.40})$$

Posons :

$$V_0 = n_I v_I + \sum_j n_{j0} v_j$$

$$\Delta v = \sum_j \alpha_j v_j$$

$$\varepsilon = \frac{n_0 \Delta v}{V_0} = C_0 \Delta v$$

Donc l'équation (I.40) devient :

$$V_t = V_0 (1 + \varepsilon \chi) \quad (\text{I.41})$$

Pour un système de réactions multiples, on trouve de manière analogue :

$$V_t = V_0 \left(1 + \sum \varepsilon_i \chi_i \right)$$

I.3.4. Expression de la concentration molaire en fonction de χ

- Pour un système fermé

$$C_j = \frac{n_j}{V_t} = \frac{C_0}{\beta} \frac{\left(\frac{n_{j0}}{n_I} + \alpha_j \chi\right)}{(1 + \varepsilon \chi)}$$

Tel que :

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0}$$

$$x_j = \frac{n_j}{n} : \text{titre molaire}$$

$$P_j V_t = n_j RT : \text{loi des gaz parfaits}$$

I.3.5. Expression de la vitesse de réaction en fonction de χ

La vitesse de réaction dans le cas d'une réaction à stœchiométrie simple qui se déroule dans un système fermé est exprimée par l'équation (I.3) :

$$r = \frac{1}{\alpha_j V} \frac{dn_j}{dt}$$

En remplaçant V par son expression en phase gazeuse, r s'écrit :

$$r = \frac{C_0}{\beta(1 + \varepsilon \chi)} \frac{d\chi}{dt}$$

- Pour un système ouvert

$$C_j = \frac{F_j}{Q} : \text{concentration molaire, mol. m}^{-3}$$

$$\bar{C}_j = \frac{Q_{mj}}{Q} : \text{concentration massique, kg. m}^{-3}$$

$$x_j = \frac{F_j}{F} : \text{titre molaire}$$

$$P_j Q = F_j RT : \text{loi des gaz parfaits}$$