

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

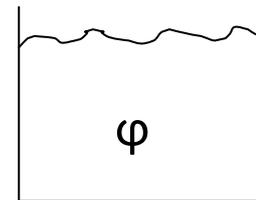
Ce chapitre a pour objectif de définir les grandeurs permettant de décrire quantitativement l'état d'un mélange qui est siège d'une transformation chimique. Les notions qui seront introduites s'appliquent essentiellement à une phase bien définie (gazeuse, liquide, solide). Elles peuvent être étendues à des milieux polyphasiques (dispersion fluide-fluide ou fluide-solide) lorsqu'on fait l'hypothèse que ces milieux évoluent d'une manière pseudo-homogène et qu'on leur affecte des propriétés moyennes. Dans les autres cas, il faut considérer séparément les phases en présence et décrire leur évolution en tenant compte des échanges de matière et de chaleur entre phases.

I.1 Composition d'une phase isolée

Considérons une phase isolée dans laquelle a lieu une transformation chimique.

Pour définir l'état de cette phase, il nous connaît :

- La pression P ;
 - La température T ;
 - La composition chimique.
- } En tous points



R.F

Désignons par :

- $A_1, A_2, \dots, A_j, \dots, A_s$ les constituants chimiques qui participent aux réactions (**constituants actifs**)
- A_I les constituants inertes qui ne réagissent pas (gaz inertes, solvants).

Dans un système fermé (sans échange de matière avec le milieu extérieur) soit :

m : la masse du système

V : le volume instantané du système

La composition, supposée uniforme, peut être repérée par :

- Les nombres de moles n_j des constituants A_j ($n_1, n_2, \dots, n_j, \dots, n_s$) et le nombre de moles des inertes n_I .
- Les masses des constituants $m_j = n_j M_j$ et m_I .
- Les concentrations molaires volumiques $C_j = \frac{n_j}{V}$
- Les concentrations molaires massiques $C'_j = \frac{n_j}{m}$
- Les titres molaires $x_j = \frac{n_j}{n}$ où $n = n_I + \sum_j n_j$
- Les masses volumiques partielles $\rho_j = \frac{m_j}{V}$, la masse volumique totale étant $\rho = \rho_I + \sum_j \rho_j$

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

- Les titres massiques $w_j = \frac{m_j}{m} = \frac{\rho_j}{\rho}$
- Dans une phase gazeuse, on utilise aussi les pressions partielles P_j .
Exemple pour un gaz parfait $P_j = P x_j = C_j RT$

En génie chimique, on utilise essentiellement les grandeurs molaires, étant donné que les réactions chimiques mettent en jeu des transformations de molécules.

Etat de référence

Il est commode de rapporter l'évolution de la phase réactionnelle à un état de référence choisi arbitrairement sous la pression P_0 , à la température T_0 .

Exemple : n_{j0} : le nombre de moles du constituant j à l'état de référence

n_I : (invariable) à l'état de référence notamment (inertes).

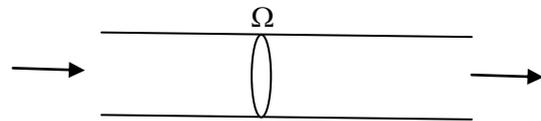
L'état de référence peut être l'état initial de la phase, mais ceci n'est pas obligatoire. Il peut être choisi, comme en thermodynamique, dans des conditions hypothétiques où la phase ne se trouvera effectivement jamais (par exemple les conditions normales de température et pression, dites TPN).

Autres grandeurs importantes :

- Le nombre total de moles de constituants actifs à l'état de référence $n_0 = \sum_j n_{j0}$
- Les pseudo-titres molaires partiels $y_j = \frac{n_j}{n_0}$ qui sont des grandeurs fictives ne tenant pas compte de la variation du nombre total de moles $n = \sum n_j + n_I$ dû aux réactions, ni de la présence des inertes.
- Le rapport des inertes dans l'état de référence : $I = \frac{n_I}{n_0}$

I.2 description d'une phase en écoulement convectif

Considérons maintenant un mélange (phase réactionnelle) en écoulement à travers une section droite fixe Ω .



Grandeurs relatives à l'écoulement

En l'absence de diffusion, on définit les grandeurs instantanées suivantes :

- Le débit volumique (ou flux) Q : volume de mélange traversant la section droite Ω dans l'unité de temps. La densité de flux $\frac{Q}{\Omega} = u$ n'est que la vitesse linéaire d'écoulement. $[Q] = L^3 \cdot T^{-1}$.
- Le débit massique (ou flux) $Q_m = \rho \cdot Q$: masse de mélange traversant la section droite Ω dans l'unité de temps. On introduit quelquefois des densités de flux massiques ou débits massiques spécifiques rapportés à l'unité de section droite $\frac{Q_m}{\Omega}$ (= G pour une phase gazeuse, L pour une phase liquide). $[Q] = M \cdot T^{-1}$.

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

– Les débits molaires (ou flux) : nombre de moles traversant la section droite Ω dans l'unité de temps.

F_j le débit molaire du constituant A_j .

F_I le débit molaire des inertes.

$F = F_I + \sum_j F_j$ débit molaire de mélange (ou total).

– Débits massiques des constituants Q_{mj} ou des inertes Q_{mI}

$$Q_{mj} = Q \cdot \rho_j = Q_m \cdot w_j$$

$$Q_{mI} = Q \cdot \rho_I = Q_m \cdot w_I$$

Etat de référence

Il est commode de repérer l'évolution d'un mélange réactif en écoulement à partir d'un état de référence où les conditions physiques (P_0 , T_0) et les débits (ou flux) F_{j0} , F_I , Q_0 , etc. sont spécifiés.

Grandeurs relatives à la composition (intensives intrinsèques)

La composition de la phase réactive, qu'elle soit en écoulement ou dans un système fermé, peut toujours être caractérisée par les grandeurs intensives intrinsèques qui sont les concentrations C_j , C'_j , ρ_j , ρ , les titres x_j , w_j , les pseudo-titres y_j , les pressions partielles P_j .

Ces grandeurs sont en effet liées à la composition locale, que le mélange soit en mouvement ou pas. Elles s'expriment donc aussi en fonction des flux comme le montre le tableau récapitulatif.

Grandeurs intensives caractérisant la composition	système fermé	Système en écoulement
Concentration molaire volumique C_j	$\frac{n_j}{V}$	$\frac{F_j}{Q}$
Concentration molaire massique C'_j	$\frac{n_j}{m}$	$\frac{F_j}{Q_m}$
Masse volumique partielle ou concentration massique ρ_j	$\frac{m_j}{V}$	$\frac{Q_{mj}}{Q}$
Titre molaire x_j	$\frac{n_j}{n}$	$\frac{F_j}{F}$
Pseudo-titre molaire y_j	$\frac{n_j}{n_0}$	$\frac{F_j}{F_0}$
Titre massique w_j	$\frac{m_j}{m}$	$\frac{Q_{mj}}{Q_m}$
Masse volumique ρ	$\frac{m}{V}$	$\frac{Q_m}{Q}$
Pression partielle (gaz parfait) P_j	$P_j = \frac{n_j RT}{V}$	$P_j = \frac{F_j RT}{Q}$

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

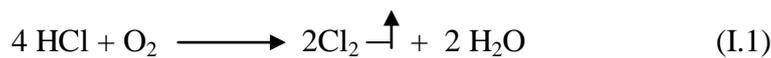
Remarques :

1. On voit qu'il y a une correspondance entre les grandeurs caractéristiques des systèmes fermés (n_j , m , V) et celles des systèmes en écoulement (F_j , Q_m , Q).
2. Lorsqu'un réacteur ouvert est le siège d'un écoulement réactif, il faut soigneusement distinguer entre la quantité de matière absolue qu'il contient à un instant donné (n_j , m , V) et les flux de matière (F_j , Q_m , Q) qui le parcourent en particulier à l'entrée et à la sortie. On verra par la suite comment ces différentes grandeurs interviennent dans les bilans de matière.
3. En fait, dans les applications courantes faisant intervenir un petit nombre de constituants représentés par une lettre capitale A, B, R, S...., on utilise ces mêmes lettres en indice pour les grandeurs descriptives, par exemple n_A , n_B , F_R , C_s , x_A , ρ_R , y_{A0} , etc.

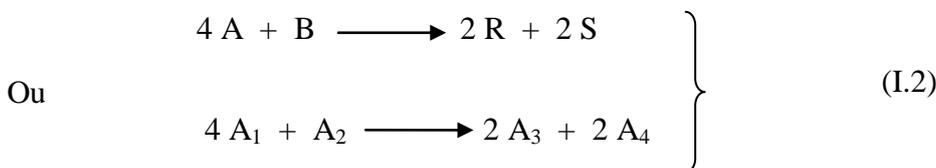
I.3 Avancement d'une réaction à stœchiométrie unique (ou réaction simple)

La stœchiométrie d'une transformation chimique détermine les proportions suivant lesquelles réagissent ou se forment les différents constituants. Elle se traduit par l'écriture d'une équation de bilan qui indique le nombre de moles consommées et produits (un simple bilan pas un mécanisme réactionnel).

Exemple : réaction de Deacon



Qu'on peut écrire :



Dans le cas général, les A_j étant les constituants actifs de la réaction, nous conviendrons d'écrire l'équation stœchiométrique :

$$\sum_j \nu_j A_j = 0 \quad (\text{I.3}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Les } \nu_j \text{ sont les coefficients stœchiométriques.} \\ \bullet \nu_j < 0 \text{ le constituant } A_j \text{ est consommé par la réaction telle} \\ \text{qu'elle est écrite. C'est un réactif.} \\ \bullet \nu_j > 0 \text{ le constituant } A_j \text{ est formé par la réaction. C'est un} \\ \text{produit.} \end{array} \right.$$

Pour notre exemple :

$$\boxed{-4 A_1 - A_2 + 2 A_3 + 2 A_4 = 0} \quad (\text{I.4})$$

Equation stœchiométrique de la réaction

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

Comment mesurer l'avancement d'une telle réaction ?

I.3.1 avancement pour le cas d'un système fermé

– Variable chimique ξ

Considérons d'abord le cas où le mélange réactionnel, supposé de composition uniforme, évolue sans échange de matière avec le milieu extérieur.

Prenons pour repère l'état de référence et définissons une variable chimique ξ telle que le nombre de moles n_j à un moment donné de l'évolution du mélange soit relié au nombre de moles n_{j0} dans l'état de référence par :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j \xi \quad (I.5)$$

Expression du nombre de moles n_j en fonction de la variable chimique ξ

Les contraintes stœchiométriques imposées par l'équation (I.3) sont ainsi automatiquement satisfaites. Dans l'exemple de la réaction (I.4), on écrira :

$$\left\{ \begin{array}{ll} n_1 = n_{10} - 4\xi & n_2 = n_{20} - \xi \\ n_3 = n_{10} + 2\xi & n_4 = n_{40} + 2\xi \end{array} \right\}$$

L'inconvénient de cette notation dans la pratique est que ξ a une dimension qui dépend de la quantité initiale de réactifs.

– Taux de conversion

En fait, il est fréquent que l'un des réactifs joue un rôle particulier et que l'on désire suivre son taux de conversion, c'est-à-dire, la fraction de la quantité initiale transformée, à mesure que la réaction progresse.

Soit A_c ce réactif-clé et $\nu_c < 0$ son coefficient stœchiométrique. Par définition du taux de conversion :

$$X_c = \frac{n_{c0} - n_c}{n_{c0}}$$

Définition du taux de conversion

on écrit :

$$n_c = n_{c0}(1 - X_c)$$

I (.6)

Expression du nombre de moles n_c du réactif-clé A_c en fonction du taux de conversion

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

Les autres nombres de moles peuvent s'exprimer en fonction de X_c .

Dans l'exemple de la réaction de Deacon où l'on choisit HCl l'acide chlorhydrique A_1 comme réactif-clé, $X_c = X_1$, on peut écrire :

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= n_{10}(1 - X_1) & n_2 &= n_{20} - \frac{n_{10}X_1}{4} \\ n_3 &= n_{30} + \frac{n_{10}X_1}{2} \\ n_4 &= n_{40} + \frac{n_{10}X_1}{2} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Expression des nombres de moles} \\ n_j \text{ des constituants } A_j \text{ autres que le} \\ \text{réactif-clé, en fonction du taux de} \\ \text{conversion.} \end{array}$$

Cette fois, X_c est un nombre sans dimension (et compris entre 0 et 1), mais A_c joue un rôle très particulier et les relations ne sont plus symétriques.

– Avancement généralisé X

Pour concilier les avantages de ξ et de X_c , convenons de normer ξ par le nombre total de moles de constituants actifs dans l'état de référence $n_0 = \sum_j n_{j0}$. On définit ainsi un avancement généralisé $X = \frac{\xi}{n_0}$ tel que :

$$n_j = n_{j0} + \nu_j n_0 X \tag{I.7}$$

Expression du nombre de moles n_j en fonction de l'avancement généralisé X

X est un nombre sans dimension qui n'est attaché à aucun constituant particulier. Il est compris entre 0 et une valeur limite X_L . Cette valeur limite est déterminée par l'épuisement du premier réactif qui se trouverait en défaut compte tenu de la stœchiométrie (A_L).

Soit A_L ce réactif limitant et $\nu_L < 0$ son coefficient stœchiométrique :

$X_L = \frac{n_{L0}}{(-\nu_L)n_0} = \frac{y_{L0}}{-\nu_L}$ cette valeur est théorique et il peut se faire que X soit borné pour des raisons thermodynamiques à un avancement d'équilibre.

L'utilisation de l'avancement généralisé X est conseillé lorsqu'on traite des problèmes avec de nombreux constituants.

Dans le cas important en pratique où la réaction se fait à partir d'un réactif unique

$A \longrightarrow$ produits, le taux de conversion X_A se confond avec l'avancement généralisé X.

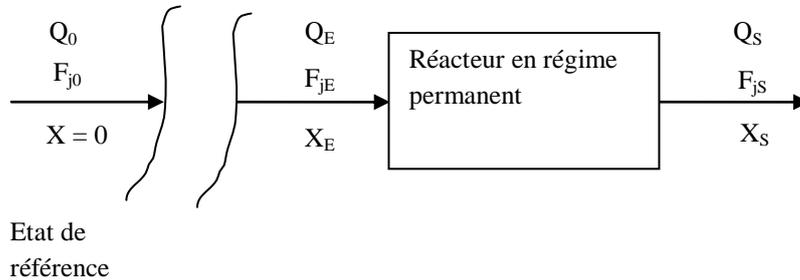
Pour les réactions de type $A \longrightarrow$ produits, $X_A = X$

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

I.3.2 système ouvert en régime permanent

Pas d'accumulation de matière : le débit massique à l'entrée = le débit massique à la sortie.

La stœchiométrie ou les contraintes stœchiométriques de la réaction s'appliquent donc aux quantités d'espèces chimiques consommées ou produites à l'intérieur du système.



On peut imaginer que les courants d'alimentation et les courants de sortie sont remplacés par un seul courant de matière qui traverse le réacteur en s'y transformant défini par un état de référence en amont.

On peut écrire en tout de l'écoulement :

$$F_j = F_{j0} + \nu_j F_0 X \quad (\text{I.8}) \quad \text{avec} \quad F_0 = \sum_j F_{j0}$$

A l'entrée, on écrit :

$$F_{jE} = F_{j0} + \nu_j F_0 X_E$$

A la sortie :

$$F_{jS} = F_{j0} + \nu_j F_0 X_S$$

Entre l'entrée et la sortie du réacteur :

$$F_{jS} = F_{jE} + \nu_j F_0 (X_S - X_E)$$

Toutes les définitions données pour le système fermé sont transposables pour le système ouvert en régime permanent en substituant les flux molaires F_j aux nombre de moles n_j .

I.4 Expression du volume, du débit, des concentrations et pressions partielles en fonction des avancements

Connaissant les nombres de moles n_j (système fermé) ou les flux F_j (système ouvert en régime permanent) et l'équation d'état qui relie pression, volume, température et composition chimique, permet de calculer concentrations, pressions partielles, volume ou débit volumique, à tout stade de l'évolution de la phase réactionnelle.

Lorsque cette évolution est repérable au moyen de paramètres d'avancement, toutes ces grandeurs ont des expressions intéressantes en fonction des avancements.

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

I.4.1 Cas d'une phase gazeuse fermée (stœchiométrie unique)

❖ Volume

Soit un mélange réactionnel en phase gazeuse. Si on suppose que le gaz est parfait, son volume à un instant donné où la pression est P et la température T s'écrit :

$$V = \frac{RT}{P} (n_I + \sum_j n_j) \quad (\text{I.9})$$

Remplaçons n_j par son expression en fonction de l'un des paramètres d'avancement, par exemple l'avancement généralisé X, il vient :

$$V = \frac{RT}{P} (n_I + \sum_j n_{j0} + n_0 X \sum_j \nu_j) \quad \text{avec} \quad \sum_j n_{j0} = n_0$$

$$V = \frac{RT}{P} (n_I + n_0 + n_0 X \sum_j \nu_j)$$

Posons $\sum_j \nu_j = \Delta \nu$ différence entre la somme des coefficients stœchiométriques des produits et celles des réactifs.

$$V = \frac{RT}{P} (n_I + n_0 + n_0 X \Delta \nu) \quad (\text{I.10})$$

Ecrivons maintenant le volume à l'état de référence défini par les conditions physiques (P_0 , T_0)

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} (n_I + n_0) \quad (\text{I.11})$$

Le rapport de (I.10) à (I.11) donne :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{P_0 T}{T_0 P} \left(\frac{n_I + n_0 + n_0 \Delta \nu X}{n_I + n_0} \right) \quad \text{ou encore :} \quad \frac{V}{V_0} = \frac{P_0 T}{T_0 P} \left(1 + \frac{n_0 \Delta \nu X}{n_I + n_0} \right) \quad \text{et enfin :} \quad \frac{V}{V_0} = \frac{P_0 T}{T_0 P} \left(1 + \frac{\Delta \nu X}{\frac{n_I}{n_0} + 1} \right)$$

$$\text{Posons :} \quad \frac{P_0 T}{T_0 P} = \beta \quad \text{facteur de dilatation physique} \quad (\text{I.12})$$

$$\frac{n_I}{n_0} = I \quad \text{rapport d'inertes} \quad (\text{I.13})$$

$$\frac{\Delta \nu}{1+I} = \alpha \quad \text{facteur d'expansion chimique} \quad (\text{I.14})$$

$$\text{Et l'équation finale s'écrit :} \quad V = \beta V_0 (1 + \alpha X) \quad (\text{I.15})$$

L'expression du volume du mélange réactionnel en **phase gazeuse** en fonction de l'avancement généralisé X.

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

❖ Concentrations

La concentration des constituants actifs j , à l'instant considéré est déduite de l'expression du volume :

$$C_j = \frac{n_j}{V} = \frac{n_{j0} + n_0 \nu_j X}{\beta V_0 (1 + \alpha X)} \quad (I.16)$$

Que l'on peut écrire :
$$C_j = \frac{n_0}{V_0} \cdot \frac{\frac{n_{j0}}{n_0} + \nu_j X}{\beta(1 + \alpha X)}$$

Avec :

$\frac{n_0}{V_0} = C_0$: la concentration partielle des constituants actifs (à l'exclusion des inertes) dans l'état de référence.

$\frac{n_{j0}}{n_0} = y_{j0}$: le pseudo-titre partiel de j dans les actifs

$$C_j = C_0 \cdot \frac{y_{j0} + \nu_j X}{\beta(1 + \alpha X)} \quad (I.17)$$

Expression de la concentration molaire volumique C_j en fonction de l'avancement généralisé X .

Cette expression de C_j montre que la concentration d'un constituant en phase gazeuse n'est en général pas une fonction linéaire de l'avancement.

Cas où la concentration est linéaire : $\alpha = 0$ ($\Delta \nu = 0$ ou I très grand)

$$C_j = \frac{C_0}{\beta} (y_{j0} + \nu_j X)$$

❖ Titres molaires vrais

Les titres molaires s'obtiennent par le rapport des nombres de moles :

Pour les actifs : $x_j = \frac{n_j}{n_I + \sum_j n_j}$, $x_j = \frac{n_{j0} + n_0 \nu_j X}{n_I + n_0 (1 + \Delta \nu X)}$ ce qui donne :

$$x_j = \frac{1}{1 + I} \cdot \frac{y_{j0} + \nu_j X}{1 + \alpha X} \quad (I.18)$$

Expression du titre molaire x_j en fonction de l'avancement généralisé X pour les actifs.

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

Pour les inertes :

$$x_I = \frac{I}{(1+I)(1+\alpha X)} \quad (I.19)$$

Expression du titre molaire x_I en fonction de l'avancement généralisé X pour les inertes.

❖ Pressions partielles

A partir des titres molaires $P_j = P x_j$ $P_I = P x_I$ (I.20)

I.4.2 cas d'une phase gazeuse en écoulement permanent

Lorsqu'on passe d'un système fermé à un système en écoulement, on fait correspondre au volume V le débit volumique Q , et aux nombres de moles n_j et n_I les flux molaires F_j et F_I .

L'équation d'état d'un gaz parfait en écoulement permanent s'écrit :

$$P Q = F R T \quad (I.21)$$

Par un traitement absolument analogue à celui du système fermé on arrive à obtenir l'expression du débit volumique qui varie de point en point à mesure de l'avancement de la réaction :

$$Q = \beta Q_0 (1 + \alpha X) \quad (I.22)$$

L'expression du débit volumique du mélange réactionnel en **phase gazeuse** en fonction de l'avancement généralisé X .

Les expressions des titres molaires, des concentrations et des pressions partielles en fonction des avancements qui caractérisent des propriétés intensives intrinsèques du milieu sont bien évidemment inchangées, que celui-ci soit contenu dans un réacteur fermé ou en écoulement permanent.

I.4.3 Cas d'une phase liquide ou phase condensée (système fermée)

Le principe de calcul est le même que pour la phase gazeuse, mais le volume occupé par une mole de constituant liquide n'est plus $\frac{RT}{P}$.

Désignons par v_I et v_j respectivement les volumes molaires partiels des inertes et des constituants actifs.

Le volume de la phase réactionnelle s'écrit : $V = n_I v_I + \sum_j n_j v_j$

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

En exprimant n_j en fonction de l'avancement X , il vient : $V = n_I v_I + \sum_j (n_{j0} + n_0 v_j X) v_j$

Ou encore : $V = n_I v_I + \sum_j n_{j0} v_j + n_0 X \sum_j v_j v_j$ (I.23)

Posons l'hypothèse suivante :

Les v_j (volume occupé par une mole de constituant j) sont constants et égaux à leur valeur v_{j0} dans l'état de référence (solution idéale). $v_j = v_{j0}$

Grace à cette hypothèse, la relation (I.23) devient : $V = n_I v_I + \sum_j n_{j0} v_{j0} + n_0 X \sum_j v_j v_j$

Avec $n_I v_I + \sum_j n_{j0} v_{j0} = V_0$: volume du mélange réactionnel dans l'état de référence.

Posons : $\sum_j v_j v_j = \Delta v_0$

On obtient : $V = V_0 + n_0 X \Delta v_0$ ou encore $V = V_0 \left(1 + \frac{n_0 \Delta v_0}{V_0} X \right)$ (I.24)

Posons : $\frac{n_0 \Delta v_0}{V_0} = \frac{n_0}{V_0} \cdot \Delta v_0 = C_0 \cdot \Delta v_0 = \alpha$

La relation (I.24) devient : $V = V_0 (1 + \alpha X)$

Pour tenir compte de l'influence de la pression (compressibilité) et de la température (la dilatabilité) sur les volumes molaires, on rassemble ces influences dans un facteur de dilatation physique β et écrire plus généralement :

$V = \beta V_0 (1 + \alpha X)$ (I.25)

L'expression du volume du mélange réactionnel en **phase liquide** en fonction de l'avancement généralisé X .

α et β n'ont plus la même expression qu'en phase gazeuse

I.4.4 Cas d'une phase liquide ou condensée en écoulement permanent

L'expression du volume V est immédiatement transposable au débit volumique :

$Q = \beta Q_0 (1 + \alpha X)$ (I.26)

L'expression du débit volumique du mélange réactionnel en **phase liquide** en fonction de l'avancement généralisé X .

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

I.5 Vitesses des réactions chimiques

I.5.1 définition

En cinétique chimique élémentaire, on ne considère le plus souvent que des réactions en système fermé à volume constant. La définition que l'on donne dans ce cas, est que la vitesse de réaction est la variation de composition du milieu en fonction du temps.

Exemple : $A \longrightarrow$ produits

On lit fréquemment que la vitesse de cette réaction est $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$.

Si l'on considère les systèmes ouverts pouvant fonctionner en régime permanent, toutes les concentrations en différents points du milieu réactionnel sont constantes et invariables dans le temps. On ne peut donc pas relier la vitesse à une variation de concentration. Ce qui nous conduit à considérer que cette définition n'est pas très correcte.

Il faut adopter une définition primaire plus générale :

"La vitesse" d'une réaction chimique est définie comme la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'une extensité qui dépend du problème traité : volume, masse, surface etc.
"La vitesse" mesure donc un débit spécifique de transformation chimique.

I.5.2 Dimension

La quantité de matière transformée est mesurée le plus souvent en nombre de moles ou en masse par unité de temps. Nous adopterons dans ce qui suit la première convention. **La vitesse aura donc la dimension d'un débit molaire spécifique**.

Dans le cas des réactions homogènes, ce débit est rapporté au volume de matière en cours de réaction.

On désigne par la lettre r (comme rate of reaction) le nombre de moles transformées par unité de volume réactionnel et de temps.

Exemple : $A \longrightarrow$ produits

$$r = \frac{1}{V} \left(\frac{d(n_{A0} - n_A)}{dt} \right)$$

La vitesse de la réaction est mesurée par le nombre de moles de A qui disparaissent de l'unité de volume dans l'unité de temps.

$$r = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt}$$

(I.27)

Si V est constant : $r = -\left(\frac{d(n_A/V)}{dt}\right)$ ce qui donne : $r = -\frac{dC_A}{dt}$

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

Si l'on veut rapporter cette vitesse à l'unité de masse de mélange réactionnel, elle s'exprimera par $\frac{r}{\rho}$ où ρ est la masse volumique instantanée du mélange réactionnel.

I.5.3 débit de production et de consommation chimique des constituants

Exemple : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$

On définit la vitesse de la réaction par rapport au constituants j par : $r_j = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(n_{j0} - n_j)}{dt}$

Soit pour notre exemple :

$$r_1 = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(n_{10} - n_1)}{dt} \quad : \text{vitesse de la réaction par rapport à } A_1$$

$$r_2 = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(n_{20} - n_2)}{dt} \quad : \text{vitesse de la réaction par rapport à } A_2$$

$$r_3 = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(n_{30} - n_3)}{dt} \quad : \text{vitesse de la réaction par rapport à } A_3$$

$$r_4 = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(n_{40} - n_4)}{dt} \quad : \text{vitesse de la réaction par rapport à } A_4$$

On peut exprimer ces différentes vitesses l'une en fonction de l'autre. En exprimant les nombres de moles des différents constituants en fonction de X_1 , on peut écrire :

$$\left. \begin{array}{l} n_{10} - n_1 = n_{10} X_1 \\ n_{20} - n_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1} n_{10} X_1 \end{array} \right\} n_{20} - n_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1} (n_{10} - n_1) \text{ d'où } r_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1} r_1 \text{ ou encore } \frac{r_1}{\nu_1} = \frac{r_2}{\nu_2}$$

De même, on obtient :

$$\frac{r_1}{\nu_1} = \frac{r_2}{\nu_2} = \frac{r_3}{\nu_3} = \frac{r_4}{\nu_4} = r \quad \text{C'est la vitesse de la réaction}$$

Le débit de consommation de A_1 est $R_1 = \nu_1 r$

Le débit de consommation de A_2 est $R_2 = \nu_2 r$

Le débit de production de A_3 est $R_3 = \nu_3 r$

Le débit de production de A_4 est $R_4 = \nu_4 r$

D'une façon générale : $R_j = \nu_j r$

I.5.4 Lois cinétiques

La vitesse d'une réaction chimique est une fonction d'état. Elle s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée en mélange réactionnel, et des variables d'état physiques T et P. La détermination de cette fonction, également appelée "loi de vitesse" ou "loi cinétique" relève de la cinétique chimique.

L'établissement d'une loi cinétique représentative constitue une étape importante dans le développement d'un procédé et la mise au point d'un modèle de réacteur. Nous supposons cette étape acquise (ou résolue) dans ce qui suit, et allons rappeler simplement les propriétés essentielles des vitesses de réaction.

CHAP.I : Description de l'évolution d'un mélange réactionnel, stœchiométrie et vitesse des réactions

I.5.5 propriétés générales de la vitesse

Les propriétés de la vitesse de réaction que nous allons énoncer sont suffisantes dans la majorité des cas, à la théorie des réacteurs chimiques.

Ces propriétés sont résumées sous forme de 5 propositions :

1. Pour une réaction irréversible, on peut souvent mettre r sous la forme : $r = k F(C_j)$, où k est une fonction indépendante de la composition et F une fonction des concentrations ou pressions partielles.
2. A température constante et pour une réaction irréversible, la vitesse est généralement une fonction décroissante de l'avancement.
3. k varie en fonction de la température T suivant la relation empirique d'Arrhenius

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad E \text{ est l'énergie d'activation de la réaction.}$$

4. En général, la fonction F peut s'écrire : $F = \prod_j C_j^{\alpha_j}$ [$F = C_1^{\alpha_1} \cdot C_2^{\alpha_2} \cdot C_3^{\alpha_3} \cdot \dots \cdot C_k^{\alpha_k}$], les ordres partiels α_j sont des nombres petits, souvent entiers, indépendants de T et de la composition dans un certain domaine.

5. Si la réaction est réversible (équilibrée) $\xrightleftharpoons[2]{1}$ $r = r_1 - r_2$ où $r_1 = k_1 F_1(C_j)$ et $r_2 = k_2 F_2(C_j)$

La constante d'équilibre K est liée à k_1 et k_2 par : $K^N = \frac{k_1}{k_2}$

N est un nombre qui tient compte du fait que l'équation stœchiométrique est écrite à un facteur multiplicatif près.

La dimension des constantes de vitesse dépend évidemment de celle de la vitesse, et également de l'ordre de la réaction.