

III. Lois de vitesse

On a vu (II) : $-r_A = f(X) \rightarrow$ les équations caractéristiques servent à dimensionner les réacteurs.

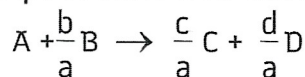
Mais en général on ne connaît pas la variation de $-r_A$ avec X !

La loi de vitesse donne : $-r_A = k f(C_A, C_B)$

$\Rightarrow$ reste à déterminer les relations $C_j = f(X)$

III. Lois de vitesse

2) Expression des concentrations en fonction de X



a) Réacteur fermé (RPFA)

A $t=0$ mélange A, B et inerte I. Au temps t , après avoir atteint une conversion X , on a :

• $N_A =$	$N_{A0} (1-X)$	(E ₀)	
et • $N_B =$	(moles B à $t=0$) - (moles B consommées)		
	$= N_{B0} - \frac{b}{a} N_{A0} X$		: par mole de A, $\frac{b}{a}$ mole de B réagit
• $N_C =$	$N_{C0} + \frac{c}{a} N_{A0} X$		: par mole de A, $\frac{c}{a}$ mole de C se forme
• $N_D =$	$N_{D0} + \frac{d}{a} N_{A0} X$		: par mole de A, $\frac{d}{a}$ mole de D se forme
• $N_I =$	N_{I0}		: inerts ni convertis ni produits

ainsi : $N_T = \underbrace{N_{A0} + N_{B0} + N_{C0} + N_{D0} + N_{I0}}_{N_{T0}} + N_{A0} \left[\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1 \right]$

$$N_T = N_{T0} + \delta N_{A0} X$$

δ somme des coeff stoechiométriques
 $\Rightarrow$ variation du nb total de moles
 par mole de A ayant réagi.

III. Lois de vitesse

On cherche $C_j = f(X)$

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X)}{V} ; C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0} - (b/a)N_{A0}X}{V} \dots$$

On définit $\theta_i = \frac{N_{i0}}{N_{A0}} \frac{C_{i0}}{C_{A0}} \frac{y_{i0}}{y_{A0}}$: θ rend compte des conditions à l'entrée du réacteur

$$C_A = \frac{N_{A0}(1-X)}{V}$$

$$C_B = \frac{N_{A0}(\theta_B + (b/a)X)}{V}$$

$$C_C = \frac{N_{A0}(\theta_C + (c/a)X)}{V}$$

$$C_D = \frac{N_{A0}(\theta_D + (d/a)X)}{V}$$

⇒ Si on connaît variation de V en fonction de la conversion X
on a $C = f(X)$!

III. Lois de vitesse

b) Réacteurs en flux continu

Analogie avec les réacteurs fermés en remplaçant N_j par F_j :

$$\text{ici } C_A = F_A / Q = N.T^{-1} / L^3.T^{-1} = N.L^{-3}$$

$$C_A = \frac{F_{A0}(1-X)}{Q}$$

$$C_B = \frac{F_{A0}(\theta_B - (b/a)X)}{Q}$$

$$C_C = \frac{F_{A0}(\theta_C + (c/a)X)}{Q}$$

$$C_D = \frac{F_{A0}(\theta_D + (d/a)X)}{Q}$$

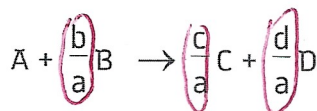
$$\text{où } \theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}} = \frac{C_{i0}Q_0}{C_{A0}Q_0} = \frac{y_{i0}}{y_{A0}}$$

⇒ Si on connaît variation de Q en fonction de la conversion X
on a $C = f(X)$!

III. Lois de vitesse

3) Les tableaux stœchiométriques

a) Réacteur fermé



espèce	à $t = 0$	variation	à un temps $t (=t_0 + \text{variation})$
A	N_{A0}	$- N_{A0} X$	$N_A = N_{A0} (1-X)$
B	$N_{B0} = \theta_B N_{A0}$	$-\frac{b}{a} N_{A0} X$	$N_B = N_{A0} (\theta_B - \frac{b}{a} X)$
C	$N_{C0} = \theta_C N_{A0}$	$+\frac{c}{a} N_{A0} X$	$N_C = N_{A0} (\theta_C + \frac{c}{a} X)$
D	$N_{D0} = \theta_D N_{A0}$	$+\frac{d}{a} N_{A0} X$	$N_D = N_{A0} (\theta_D + \frac{d}{a} X)$
I (inerte)	$N_{I0} = \theta_I N_{A0}$		$N_I = N_{I0} = \theta_I N_{A0}$
	N_{T0}		$N_T = N_{T0} + \delta N_{A0} X$

dépend des conditions initiales

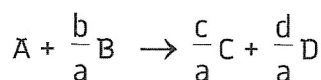
dépend des coeff stœchio

Somme des 2 colonnes précédente

Puis on écrit $C_A = \frac{N_A}{V}$

III. Lois de vitesse

b) Réacteur ouvert



espèce	à $V = 0$ ($\tau=0$)	variation	à un volume V (τ) ($=\tau_0 + \text{variation}$)
A	F_{A0}	$- F_{A0} X$	$F_A = F_{A0} (1-X)$
B	$F_{B0} = \theta_B F_{A0}$	$-\frac{b}{a} F_{A0} X$	$F_B = F_{A0} (\theta_B - \frac{b}{a} X)$
C	$F_{C0} = \theta_C F_{A0}$	$+\frac{c}{a} F_{A0} X$	$F_C = F_{A0} (\theta_C + \frac{c}{a} X)$
D	$F_{D0} = \theta_D F_{A0}$	$+\frac{d}{a} F_{A0} X$	$F_D = F_{A0} (\theta_D + \frac{d}{a} X)$
I (inerte)	$F_{I0} = \theta_I F_{A0}$		$F_I = F_{I0} = \theta_I F_{A0}$
	F_{T0}		$F_T = F_{T0} + \delta F_{A0} X$

compte de réacteur

ici c'est des débits molaire (F)

Puis on écrit

$C_A = \frac{F_A}{Q}$

III. Lois de vitesse

4) Cas des réacteurs à volume ou débit volumique constant

* Réacteur fermé

- En phase gaz : $V_{\text{ext}} \rightarrow$ variable
- Nb de moles ext : $\delta = 0$
- En phase liquide : volume majoritaire
- Variation de densité négligeable



les réactions de polymérisation ne peuvent pas être considérées à volume constant

* Réacteur en flux

- Peu les liquides : variation volume négligeable
 $\Rightarrow Q = Q_0$
- Nombre de moles ext : $\delta = 0$

À volume constant $V = V_0$, donc :

$$\left. \begin{aligned} C_A &= \frac{N_{A0}(1-X)}{V_0} = C_{A0}(1-X) \\ C_B &= \frac{N_{A0}(\theta_B - (b/a)X)}{V_0} = C_{A0}(\theta_B - (b/a)X) \\ C_C &= \dots = C_{A0}(\theta_C + (c/a)X) \\ C_D &= \dots = C_{A0}(\theta_D + (d/a)X) \end{aligned} \right\}$$

À débit volumique constant $Q = Q_0$, donc :

$$\Rightarrow F_{A0}/Q = F_{A0}/Q_0 = C_{A0}$$



mêmes expressions de C

III. Lois de vitesse

5) Cas des réacteurs à volume ou débit volumique variable

- Réacteur fermé : V varie (P constante)
- Réacteur en flux : Q varie

→ réaction phase gaz avec variation du nombre de moles $\delta \neq 0$

exemple : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$: $Q \searrow$ quand $X \nearrow$

⇒ expression des N_j ou F_j inchangée mais C_j dépend de V ou de Q qui varie avec X .

équation d'état : $PV = N_T RT$

- T : en K
- P : pression totale, en atm
- R : constante des gaz parfaits

valable en tout point du système au temps t ou τ



$$\text{à } t \text{ ou } \tau = 0 : P_0 V_0 = N_{T0} R T_0$$

$$\text{d'où : } V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{N_T}{N_{T0}} \right)$$

III. Lois de vitesse

on a vu : $N_T = N_{T0} + \delta N_{A0} X$

$$\left(\frac{N_T}{N_{T0}} \right) = 1 + \left(\frac{N_{A0}}{N_{T0}} \right) \delta X = 1 + \delta y_{A0} X \quad \text{où } y_{A0} : \text{fraction molaire initiale de A}$$

on pose

$$\varepsilon = \frac{\text{variation du nombre total de moles en fin de réaction}}{\text{nombre total de moles introduit}}$$

$$\varepsilon = \delta \left(\frac{N_{A0}}{N_{T0}} \right) \Rightarrow \varepsilon = y_{A0} \cdot \delta : \text{coefficient d'expansion molaire}$$

alors

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) (1 + \varepsilon X) \quad \text{pour réacteur fermé}$$

par analogie :

$$Q = Q_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right) (1 + \varepsilon X) \quad \text{pour réacteur en flux continu (réacteur ouvert)}$$

III. Lois de vitesse

Expression des concentrations en fonction de X :

$C_j = N_j / V$ (réacteur fermé) ou $C_j = F_j / Q$ (réacteur ouvert)

alors :

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{1 - X}{1 + \varepsilon X} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$C_B = C_{A0} \left(\frac{\theta_B - (b/a)X}{1 + \varepsilon X} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$C_C = C_{A0} \left(\frac{\theta_C + (c/a)X}{1 + \varepsilon X} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$C_D = C_{A0} \left(\frac{\theta_D + (d/a)X}{1 + \varepsilon X} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

de débit

On combine avec la loi de vitesse $-r_A = f(C_j)$
 $\Rightarrow$ on obtient $-r_A = f(X)$: expression des courbes de
 2 partie II.

III. Lois de vitesse

RESUME :

- On cherche le réactif limitant
- On lui affecte 1 coeff stoechiométrique de 1
- on simplifie le bilan stoechiométrique
- on écrit $C_i = N_i/V$ (réacteur fermé) = F_i/Q (réacteur ouvert)
- Vou Q est ou variable?
- on a donc les $C_j = f(X)$
- on combine avec la loi de vitesse $-r_A = f(C_j)$

⇒ on obtient $-r_A = f(X)$: expression des courbes de la partie II !

⇒ on peut donc dimensionner les réacteurs : calcul de t ou de V

$$V_{\text{opac}} = \frac{F_{A0} X}{(-r_A)_{\text{sortie}}} \Rightarrow \frac{V_{\text{opac}}}{F_{A0}} = \frac{X}{(-r_A)_{\text{sortie}}} = \int_0^X \frac{-1}{(-r_A)_{\text{sortie}}} dX$$

$$V_{\text{rep}} = F_{A0} \int_0^X \left(\frac{dX}{-r_A} \right) \Rightarrow \frac{V_{\text{rep}}}{F_{A0}} = \int_0^X \left(\frac{dX}{-r_A} \right) = \int_0^X \left(\frac{1}{-r_A} \right) dX$$

→ on peut aussi écrire

$$\int_0^X \frac{dX}{-r_A} = \frac{t \cdot V}{N_{A0}} \text{ pour RFPA}$$