

Cinétique chimique générale

Cinétique expérimentale

par **Guy-Marie CÔME**

Professeur à l'Université Henri-Poincaré-Nancy I
Directeur de Recherche au Département de Chimie Physique des Réactions,
associé au Centre National de la Recherche Scientifique, à l'Institut National Polytechnique
de Lorraine (ENSIC) et à l'Université Henri-Poincaré - Nancy I

1. Cinétique expérimentale	J 1 100 - 3
1.1 Schémas réactionnels	— 3
1.2 Mécanismes réactionnels	— 3
1.3 Cinétique physique.....	— 3
2. Vitesses de réaction	— 4
2.1 Équations de réaction.....	— 4
2.2 Vitesse nette spécifique de production chimique d'un constituant	— 5
2.3 Vitesse de réaction	— 5
3. Expérimentation	— 6
3.1 Protocole expérimental.....	— 6
3.2 Expérimentation préliminaire.....	— 7
3.3 Expérimentation systématique.....	— 10
4. Lois cinétiques expérimentales	— 12
4.1 Schéma réactionnel.....	— 12
4.2 Lois de Guldberg et Waage (GW).....	— 15
4.3 Lois de Langmuir-Hinshelwood-Arrhenius-Van't Hoff (LHAV)	— 17
4.4 Influence de la température sur les constantes de vitesse	— 18
4.5 Influence de la pression sur les constantes de vitesse.....	— 19
4.6 Validation et identification des lois cinétiques expérimentales.....	— 19
5. Conclusion	— 21
Pour en savoir plus	Doc. J 1 100

La cinétique chimique a pour objet **l'étude des vitesses des transformations chimiques** de la matière, impliquées dans les procédés de fabrication de produits chimiques et de matériaux, les procédés de production d'énergie thermique ou mécanique, les techniques de mesure, les interactions entre l'activité de l'homme et son environnement, les phénomènes naturels eux-mêmes, qu'ils concernent les minéraux, les végétaux, les êtres vivants, l'atmosphère, l'espace.

La conception, l'extrapolation et la mise en œuvre optimale d'un procédé chimique ou énergétique, ainsi que la prédiction de l'évolution des phénomènes naturels, nécessitent de disposer d'un modèle mathématique de la transformation chimique.

Le présent fascicule [J 1 100] décrit une **approche purement expérimentale et empirique de la modélisation cinétique**, applicable en principe à toutes les catégories de systèmes réactifs.

La lecture de ce fascicule ne nécessite pas préalablement celle du fascicule suivant [J 1 110] consacré aux réactions élémentaires et aux mécanismes réactionnels et qui fournit une base théorique aux lois cinétiques empiriques présentées ci-après.

Principaux symboles et notations

Symbole	Unité (*)	Définition
[]	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration
A	réaction volumique : $\text{mol}^{1-\omega} \cdot \text{m}^{3(\omega-1)} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-b}$	} facteur préexponentiel
	réaction surfacique : $\text{mol}^{1-\omega} \cdot \text{m}^{2(\omega-1)} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-b}$	
a		constante cinétique d'accélération
b		constante cinétique d'inhibition
b _j	1	exposant de Kooij
C _j		constituant j
c _j	espèce volumique : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	} concentration molaire de C _j
	espèce surfacique : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	
E	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	énergie d'activation
F _j	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	débit-mole de C _j
f	Pa	fugacité (gaz réel)
I	1	nombre total de réactions
J	1	nombre total de constituants
K _c	réaction volumique : $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{\Delta v}$	} constante d'équilibre en concentrations
	réaction surfacique : $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})^{\Delta v}$	
K ^o	1	constante d'équilibre
k	réaction volumique : $\text{mol}^{1-\omega} \cdot \text{m}^{3(\omega-1)} \cdot \text{s}^{-1}$	} constante de vitesse
	réaction surfacique : $\text{mol}^{1-\omega} \cdot \text{m}^{2(\omega-1)} \cdot \text{s}^{-1}$	
M _j	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	masse molaire de C _j
n _j	mol	nombre de moles de C _j
p _j	Pa	pression partielle de C _j (gaz parfait)
p ^o	$p^o = 10^5 \text{ Pa}$	pression standard
Q	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	débit-volume
R	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	constante molaire des gaz
R _j	réaction volumique : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	} vitesse nette spécifique de production de C _j
	réaction surfacique : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	
r		vitesse de réaction
r*		terme de Guldberg-Waage
S	m^2	aire
s	1	nombre stœchiométrique
T	K	température
t	s	temps
V	m^3	volume
X _j	1	taux de conversion du réactif C _j
Y _j	1	fraction molaire de C _j dans les produits de réaction (sélectivité expérimentale)
ζ _i	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	variable chimique de Jouguet-De Donder ou avancement de la réaction i (réacteur ouvert en régime permanent)
v'ij	1	coefficient stœchiométrique du réactif C _j de la réaction i
v''ij	1	coefficient stœchiométrique du produit C _j de la réaction i
v _{ij}	1	coefficient stœchiométrique généralisé du constituant C _j de la réaction i
ξ _i	mol	variable chimique de Jouguet-De Donder ou avancement de la réaction i (réacteur fermé)
τ	s	temps de passage
φ		fonction de Langmuir-Hinshelwood
Ψ		fonction d'Arrhenius-Van't Hoff
ω	1	ordre de réaction

(*) 1 signifie que la grandeur est **adimensionnelle** (notation IUPAC très utilisée en chimie physique).

Remarque : il est recommandé d'utiliser les unités de base du système SI (m, kg, s, J, Pa, K, mol) **et non leurs multiples et sous-multiples** dans les applications numériques des relations données dans le présent fascicule.

Indices

<i>eq</i>	équilibre
<i>i</i>	numéro de réaction
<i>j</i>	numéro de constituant
<i>o</i>	instant initial ou entrée du réacteur
<i>r</i>	réacteur ou réaction

Exposant

<i>o</i>	état standard
----------	---------------

1. Cinétique expérimentale

La figure 1 décrit les deux approches principales, en dehors de celles purement empiriques, du style *régression multilinéaire*, d'élaboration d'un **modèle cinétique de la transformation chimique**, à partir duquel on déduira le modèle mathématique de cette dernière. Dans tous les cas, il y a lieu de prendre en compte éventuellement les phénomènes de transfert de matière et d'énergie, désignés par le terme de **cinétique physique**.

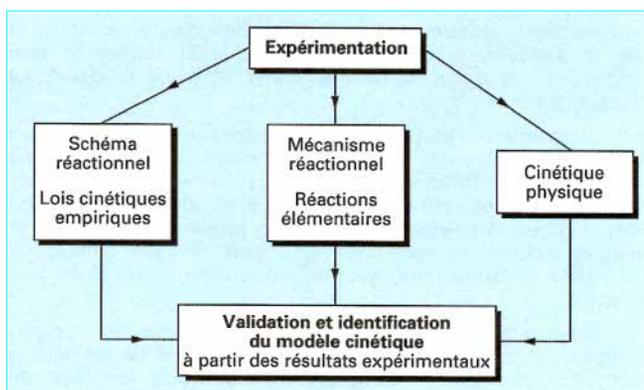


Figure 1 – Modélisation cinétique d'une transformation chimique

1.1 Schémas réactionnels

La voie de gauche de la figure 1 décrit une **approche purement expérimentale et empirique de la modélisation cinétique**. On élabore en premier un **schéma réactionnel**, qui décrit la filiation des différentes espèces détectées ou mesurées, sans faire intervenir d'espèces intermédiaires très réactives non détectées. L'élaboration de ce schéma peut se faire exclusivement, comme on le verra, à partir de l'analyse de résultats expérimentaux. On associe ensuite à ce schéma réactionnel des **lois cinétiques empiriques**. Les lois proposées visent à rendre compte de l'influence des **concentrations** et de la **température** sur les vitesses de réaction, en respectant trois contraintes :

- décrire les effets des concentrations des **réactifs** et des **produits** de la réaction considérée ;
- décrire les effets **accélérateurs** et **inhibiteurs** d'autres constituants, même s'ils ne figurent pas dans l'équation de réaction ;
- être compatibles avec les lois de l'équilibre.

Les paramètres numériques qui figurent dans ces lois ne peuvent pas être calculés a priori, mais sont estimés par ajustement des valeurs calculées aux valeurs expérimentales. Le schéma réactionnel étant d'origine purement expérimentale et les lois cinétiques empiriques comportant un nombre minimum de paramètres, on est certain de pouvoir les identifier.

On ne voit pas de limitation de principe à la modélisation d'un système réactif par cette approche. C'est du reste celle qui est la plus utilisée dans la pratique, ne serait-ce souvent que par suite de l'insuffisance des connaissances cinétiques théoriques actuelles. Sa capacité prédictive est toutefois inexistante ; les aptitudes à l'extrapolation ou à la transposition des modèles empiriques sont moins bonnes que celles des modèles mécanistiques qui doivent donc être utilisés chaque fois que cela est possible.

1.2 Mécanismes réactionnels

La voie centrale de la figure 1 décrit l'approche mécanistique de la modélisation cinétique. Il s'agit d'abord, sur la base des résultats expérimentaux et de la théorie, de décomposer la réaction globale en un ensemble de réactions élémentaires, qui constitue son **mécanisme réactionnel**.

Une **réaction élémentaire** est une transformation chimique pour laquelle il n'est pas possible de détecter d'espèce chimique intermédiaire entre les réactifs et les produits de ladite réaction. Ces réactions élémentaires mettent en jeu des intermédiaires très réactifs et, par voie de conséquence, en concentrations généralement très faibles. Ces intermédiaires fugaces, à courte durée de vie, peuvent être tout simplement postulés, ou bien détectés qualitativement, voire mesurés quantitativement.

Une fois le mécanisme écrit, il s'agit d'affecter des **lois cinétiques** aux réactions élémentaires.

■ La théorie énonce en premier lieu les principaux **facteurs cinétiques** qui gouvernent la vitesse d'une réaction élémentaire : les concentrations, la température, la pression, mais aussi les coefficients d'activité, la constante diélectrique du solvant, la force ionique... À cet égard, la théorie fournit un guide précieux pour l'expérimentation.

■ La théorie de l'état de transition et, dans une moindre mesure, la théorie des collisions, fournissent d'une part la **forme mathématique des lois cinétiques** des réactions élémentaires et, d'autre part, permettent d'estimer des ordres de grandeur de paramètres cinétiques, essentiellement les **facteurs préexponentiels**, car les énergies d'activation sont dans la plupart des cas difficiles ou impossibles à calculer et doivent donc être déterminées expérimentalement.

■ Lorsque des constantes de vitesse ont été déterminées expérimentalement pour un certain nombre de réactifs et de solvants, on peut tenter de corréliser les grandeurs cinétiques, soit avec des grandeurs thermodynamiques de la réaction (**corrélations dites extra-thermodynamiques**), soit avec des caractéristiques structurales des réactifs (**corrélations structure-réactivité**). Ces corrélations présentent un grand intérêt pour l'ingénieur, car elles s'appliquent à des familles de réactions et peuvent être étendues à des réactions non élémentaires.

1.3 Cinétique physique

La vitesse apparente d'une transformation chimique peut être réglée, selon les conditions de mise en œuvre, uniquement par les facteurs cinétiques proprement dits, ou bien partiellement, voire exclusivement, par les phénomènes de transfert de matière et d'énergie, ces nouveaux facteurs étant regroupés sous le terme général de **cinétique physique** (figure 1).

L'expérimentation doit contribuer à s'affranchir si possible des limitations dues à la cinétique physique, ou au minimum à les mettre en évidence. Dans ce dernier cas, le modèle de réacteur doit évidemment incorporer ces facteurs lors des simulations.

2. Vitesses de réaction

2.1 Équations de réaction

Les progrès de la chimie informatique permettent aujourd'hui de procéder à la simulation numérique de réactions en introduisant celles-ci dans l'ordinateur à l'aide de langages chimiques alphanumériques ou graphiques relativement *naturels*. L'analyse et le codage de ces informations sont réalisés par le logiciel de manière transparente pour l'utilisateur.

Nous présenterons l'étude du mécanisme réactionnel de **dépôt de gallium et d'arsenic solides à partir de réactifs gazeux**, exemple tiré de la notice d'utilisation du logiciel CHEMKIN [9].

On introduit d'abord dans l'ordinateur les noms des constituants contenus dans chaque phase, en commençant par la phase gazeuse, en continuant par les phases solides surfaciques, et en finissant par les phases solides volumiques. Le programme procède alors à la numérotation des phases et des constituants (tableau 1). Il décompte également le nombre total de phases et de constituants, ainsi que le nombre de constituants par phase. On remarque dans le tableau 1 que les espèces chimiques sont décrites par des noms, c'est-à-dire par des suites de caractères alphanumériques qui ne constituent pas une véritable notation chimique, à la différence de celle définie par Côme *et al.* [13] [14].

On introduit ensuite (tableau 2) les réactions et les valeurs des paramètres cinétiques A' , b' et E' de la réaction directe. La constante de vitesse k' de cette réaction est calculée à l'aide de la relation d'Arrhenius-Kooij (§ 4.4.2) :

$$k' = A' T^b \exp(-E'/RT) \quad (1)$$

avec T température thermodynamique (en K),

R constante molaire des gaz ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

E' énergie d'activation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

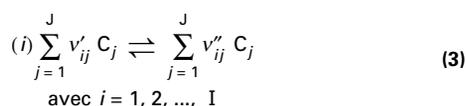
Le symbole de réaction \rightleftharpoons signifie que la constante de vitesse k'' de la réaction inverse est calculée à l'aide de la relation :

$$k'' = k'/K_c \quad (2)$$

K_c étant la constante d'équilibre en concentrations.

Le logiciel procède à la numérotation des réactions dans leur ordre d'apparition. Le nombre correspondant a été indiqué entre parenthèses à gauche de chaque réaction, dans le tableau 2.

Les constituants et les réactions ayant été numérotés, le logiciel peut alors déterminer les **coefficients stœchiométriques** définis par l'équation générale de réaction :



avec i indice de réaction,

I nombre total de réactions,

j indice de constituant,

J nombre total des constituants C_j ,

v'_{ij} coefficient stœchiométrique du réactif C_j (exposant') dans la réaction i ,

v''_{ij} coefficient stœchiométrique du produit C_j (exposant'') dans la réaction i .

Exemple :

À partir des tableaux 1 et 2, déterminer I et J , ainsi que les coefficients stœchiométriques de la réaction n° 4 ($i = 4$).

$$I = 5 ; J = 13 ; v'_{4,9} = v''_{4,12} = v''_{4,11} = 1$$

Les autres coefficients stœchiométriques de la réaction n° 4 sont nuls. On voit sur cet exemple que la matrice des coefficients stœchiométriques est *creuse*, c'est-à-dire qu'elle comporte plus de valeurs nulles que non nulles. Il existe des traitements informatiques adaptés aux matrices creuses, qui permettent d'éviter le stockage et la manipulation de ces zéros.

On utilise aussi les **coefficients stœchiométriques généralisés**, définis par la relation :

$$v_{ij} = v'_{ij} - v''_{ij} \quad (4)$$

Ces coefficients généralisés sont négatifs pour des réactifs, positifs pour des produits, et nuls pour des inertes.

Tableau 1 – Progiciel CHEMKIN : phases et constituants

Phases	Constituants
1. Phase gazeuse	1. ASH3 2. GAME3 3. GAME2 4. CH3
2. Phase solide surfacique « PLANE »	5. ASH3 (P) 6. AS (P)
3. Phase solide surfacique « LEDGE »	7. GA(CH3)3(L) 8. GA (L)
4. Phase solide volumique « GA-RICH »	9. GA2AS (1)
5. Phase solide volumique « GA-POOR »	10. GAAS2 (2)
6. Phase solide volumique « GA-STOICH »	11. GAAS (3)
7. Phase solide volumique	12. GA (B)
8. Phase solide volumique	13. AS (B)

Tableau 2 – Progiciel CHEMKIN : réactions et paramètres cinétiques (§ 4.4.2)

Réactions	A' (1)	b'	E' (2) (cal · mol ⁻¹)
(1) GAME3 \rightleftharpoons GAME2 + CH3	3.74E17	0.0	59 500.0
(2) ASH3 + AS (P) \rightleftharpoons ASH3 (P) + AS (B)	4.0E11	0.0	0.0
(3) GAME3 + GA (L) \rightleftharpoons GA(CH3)3(L) + GA (B)	1.0E11	0.0	0.0
(4) GA2AS (1) \rightleftharpoons GA (B) + GAAS (3)	1.0E13	0.0	40 000.0
(5) GAAS2 (2) \rightleftharpoons AS(B) + GAAS (3)	1.0E13	0.0	40.000.0

(1) Selon les notations habituelles en informatique, 3.74E17 signifie $3,74 \times 10^{17}$ et le point a valeur de virgule.
L'unité de A' varie selon la réaction considérée, dans le système cm, mol, s [9].
(2) 1 cal = 4,184 J (calorie thermochimique).

2.2 Vitesse nette spécifique de production chimique d'un constituant

Considérons un volume V ou une surface S où se déroule une réaction chimique conduisant à la consommation d'un réactif A (et à la formation d'un produit B). Nous supposons que toutes les variables d'état susceptibles d'avoir une influence cinétique sur la réaction, à savoir la température, la pression et les concentrations de toutes les espèces chimiques, intermédiaires comprises, présentes dans le milieu réactionnel ont une valeur identique en tout point de l'extensité (volume ou surface) considérée, à un instant donné.

On définit la **vitesse spécifique de consommation de A** (ou de formation de B) comme le nombre de moles de A disparues (ou de B apparues) par unité de temps et d'extensité réactionnelle. Pour une réaction volumique, les vitesses spécifiques s'expriment en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et, pour une réaction surfacique, en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

La **vitesse totale** de consommation de A (ou de formation de B) est égale, du fait de l'identité des variables cinétiques en tout point de V (ou de S), au produit de la vitesse spécifique par le volume (ou la surface). La vitesse totale s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ dans les deux cas.

La vitesse de consommation d'un réactif (ou de formation d'un produit) est, par définition, une grandeur positive. Un constituant donné pouvant être un réactif dans certaines réactions et un produit dans d'autres, on est amené à désigner par R'_j la vitesse spécifique de formation du constituant C_j et par R''_j sa vitesse de consommation, ces deux grandeurs étant évidemment positives.

La **vitesse nette spécifique** de production de C_j est donc la différence de ces deux termes :

$$R_j = R'_j - R''_j \quad (5)$$

Cette vitesse peut être positive, nulle ou négative.

Une propriété importante des vitesses spécifiques, qui découle de ce qui a été vu avant, est que ce sont des grandeurs d'état, parfaitement déterminées dès lors que les valeurs des variables d'état définissant l'état du volume (ou de la surface) réactionnel(le) sont connues. Une tâche primordiale de la cinétique consiste donc à expliciter les relations entre les vitesses spécifiques et les variables d'état, notamment concentrations et température.

La définition des vitesses spécifiques donnée ci-avant les fait apparaître comme des **débits spécifiques de production chimique**, et pas du tout comme des dérivées par rapport au temps, comme on l'indique fréquemment dans certains ouvrages de cinétique. La définition d'une vitesse comme dérivée par rapport au temps rend la mise en équations des réacteurs ouverts très difficile et doit donc de ce fait être évitée.

Dans la pratique industrielle, on utilise fréquemment la notion de **vitesse volumique horaire**, ou **VVH**, égale à la masse de produit formé par unité de volume réactionnel et par heure, dans les conditions de fonctionnement du réacteur. Il ne s'agit donc pas en général d'une vitesse spécifique et le problème posé consiste précisément à obtenir les lois qui relient cette vitesse globale aux vitesses spécifiques.

2.3 Vitesse de réaction

La loi des proportions définies impose que les nombres de moles des différentes espèces qui apparaissent ou disparaissent du fait d'une réaction i soient proportionnels aux coefficients ν_i' et ν_i'' respectivement. Il en va donc de même pour les vitesses

d'apparition et de disparition, et l'on est ainsi tout naturellement amené à définir des **vitesses nettes** r_j de réaction par les relations :

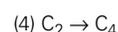
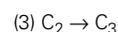
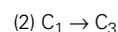
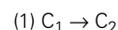
$$R_j = \sum_{i=1}^J \nu_{ij} r_i \quad (6)$$

$$j = 1, 2, \dots, J$$

Les coefficients ν_{ij} étant des nombres purs, les vitesses r_j s'expriment dans les mêmes unités que les vitesses R_j , c'est-à-dire en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les réactions volumiques et surfaciques respectivement.

Exemple

Le schéma de la réaction catalytique d'hydrogénation du butadiène C_1 en butènes C_2 et C_3 et en un mélange butane-isobutène C_4 , proposé par Euzen *et al.* [16], s'écrit :



En déduire les relations entre les vitesses nettes spécifiques de production de chacun des constituants et les vitesses des réactions.

L'utilisation des relations (6) fournit les expressions suivantes :

$$\begin{cases} R_1 = -r_1 - r_2 \\ R_2 = r_1 - r_3 - r_4 \\ R_3 = r_2 + r_3 \\ R_4 = r_4 \end{cases}$$

Ces expressions sont utilisées pour calculer les valeurs théoriques des grandeurs R_j lorsque les lois cinétiques r_j ont été établies. Un logiciel tel que CHEMKIN détermine automatiquement ces expressions à partir du schéma ou du mécanisme réactionnel, sans intervention du chimiste, en vue du calcul d'un réacteur.

À l'inverse, il n'est pas possible de calculer les vitesses r_1, r_2, r_3, r_4 en fonction des débits de production chimique R_1, R_2, R_3, R_4 , car le système d'équations ci-dessus est indéterminé. En effet, il existe une relation entre les vitesses R_j :

$$R_1 + R_2 + R_3 + R_4 = 0$$

Cette relation est en fait un invariant de Jouguet-De Donder (§ 3.2.3.3).

La conclusion obtenue est donc très générale. L'utilisation des relations (6), tant en cinétique chimique (validation de lois cinétiques) qu'en génie de la réaction chimique (calcul de réacteurs), nécessite de disposer de lois cinétiques des réactions elles-mêmes, que celles-ci soient empiriques (présent fascicule [J 1 100]) ou fondamentales (fascicule [J 1 110]).

Nous avons indiqué précédemment que les vitesses R_j étaient parfaitement déterminées pour des conditions opératoires données. Il en est donc de même des vitesses r_j , dans la mesure où les coefficients stœchiométriques ν_{ij} , sont eux-mêmes déterminés. À cet égard, le statut des réactions élémentaires, censées décrire le déroulement réel d'une réaction chimique au niveau moléculaire, diffère radicalement de celui des autres catégories de réactions, en particulier de celles qui figurent dans les schémas réactionnels.

Dès lors qu'une réaction élémentaire ne peut s'écrire que d'une seule manière, les coefficients stœchiométriques correspondants sont connus dans l'absolu. Une équation stœchiométrique de réaction non élémentaire ne fait, quant à elle, que traduire la loi de Lavoisier, c'est-à-dire la conservation du nombre d'éléments entre

le membre de gauche et le membre de droite de l'équation. Il en résulte que les coefficients stœchiométriques de telles équations sont définis à une constante près. La vitesse de ce type de réaction est donc définie à un coefficient près également.

En d'autres termes, il n'est possible de définir la vitesse d'une réaction que lorsque son équation stœchiométrique a été écrite sans ambiguïté. On peut donc rencontrer quelques difficultés dans le cas de réactions faisant intervenir des espèces *globalisées*.

3. Expérimentation

La cinétique expérimentale comporte une première phase visant à définir le **protocole expérimental**, c'est-à-dire le montage expérimental lui-même et l'ensemble des règles qui régissent la conduite des expériences.

La deuxième phase concerne l'**expérimentation initiale** qui a pour but de définir de manière précise le système chimique à étudier et les domaines d'étude correspondants, et de s'assurer que l'on maîtrise bien la réaction de différents points de vue : identification des facteurs cinétiques et reproductibilité des expériences, bilan de matière, phénomènes de transfert de matière et de chaleur.

Il est alors possible d'aborder la troisième phase, l'**expérimentation systématique**, qui vise à établir des relations cinétiques quantitatives entre les caractéristiques de la réaction (conversions, sélectivités, vitesses) et les conditions opératoires (concentrations et température).

Toutes ces phases sont précédées et accompagnées d'une recherche bibliographique, d'une réflexion cinétique théorique, d'une modélisation cinétique simplifiée, de simulations sur ordinateur. Le déroulement de l'expérimentation, en fonction des résultats obtenus et de leur interprétation, peut amener à modifier le protocole expérimental, ainsi que le programme d'expérimentation.

3.1 Protocole expérimental

3.1.1 Alimentation

On précise l'origine et les spécifications des réactifs, des solvants, des catalyseurs, des additifs ; la plus grande attention doit être portée aux impuretés. Le mode de stockage, de préparation et d'introduction de la charge dans le réacteur sont définis, ainsi que les soutirages éventuels entre deux opérations.

3.1.2 Réacteur

3.1.2.1 Réacteurs idéaux

Trois réacteurs *idéaux* permettent de déterminer des vitesses de réaction par des calculs ou des techniques graphiques simples :

- le réacteur **fermé parfaitement agité** fonctionnant de manière isochore et isotherme ;
- le réacteur **continu parfaitement agité** ;
- le réacteur à **écoulement piston**,

ces deux derniers fonctionnant en régime permanent, isotherme, isobare et isochore.

Les réacteurs *non idéaux* permettent également en principe de déterminer des vitesses de réaction. L'exploitation des résultats expérimentaux nécessite alors de procéder par simulation numérique : il faut donc disposer d'un modèle physique ou mathématique du réacteur, des données de transfert associées, et des

données thermodynamiques en cas d'opération non isotherme. Toute incertitude concernant le modèle de réacteur lui-même ou les données numériques correspondantes se répercutera évidemment sur le modèle cinétique.

Il est par conséquent souhaitable d'utiliser un réacteur idéal. En fait, de nombreux réacteurs expérimentaux se comportent à peu près comme des réacteurs idéaux, au moins dans un certain domaine de conditions opératoires [4] [10] [11] [12] [21].

Il convient donc d'une part de prendre un certain nombre de précautions visant à faire fonctionner effectivement le réacteur de manière idéale, d'autre part de s'assurer que l'idéalité est atteinte de façon satisfaisante soit par l'expérience, soit par des calculs théoriques.

3.1.2.2 Réalisation et mise en œuvre

■ Préchauffage et prémélange des réactifs

Ces opérations contribuent à réduire les gradients résiduels de concentrations et de température qui pourraient subsister dans la mise en œuvre d'un réacteur idéal. La durée de préchauffage et du prémélange doit être négligeable par rapport à celle de la réaction.

Exemple : Matras et Villermaux [19] ont défini les règles de construction d'un réacteur continu bien agité par les jets des réactifs issus de tuyères en croix gammée gauche, pour la mise en œuvre de réactions en phase gazeuse. Azay et Côme [2] ont observé en fait dans ce cas, malgré une distribution des temps de séjour très correcte, de forts gradients de température au sein du réacteur. Ces gradients disparaissent si les réactifs sont préchauffés.

■ Introduction des réactifs

Cette introduction doit être effectuée dans des zones du réacteur qui assurent un mélange rapide avec la masse réactionnelle. En règle générale, il est préférable d'avoir une introduction en écoulement turbulent.

■ Mélange

Le mélangeage peut être assuré par les jets des réactifs eux-mêmes (exemple ci-avant), par agitation mécanique par des pales ou des hélices (réactions en phase liquide), par mouvement du catalyseur solide (réacteur de Carberry et Brisk), ou par recyclage interne ou externe de la charge réactionnelle (réacteurs de Berty et de Borskov...) [4] [11] [21].

■ Écoulement piston

Ce type d'écoulement est obtenu en tube vide pour un écoulement turbulent. Il est difficile au laboratoire d'obtenir un tel écoulement car, en diminuant le diamètre du tube, on augmente les pertes de charge et les effets de parois de manière prohibitive. On peut aussi utiliser un garnissage inerte.

■ Chauffage et refroidissement du mélange réactionnel

Le maintien d'une température constante dans tout le volume réactionnel et dans le temps constitue une condition sine qua non d'obtention de mesures cinétiques simples à interpréter. Le système de chauffage ou de refroidissement est asservi à des capteurs de température placés en divers points du réacteur ; on s'assure du même coup de l'isothermicité de la réaction et, en particulier, qu'il n'y a pas de points chauds, faciles à obtenir pour des réactions catalytiques hétérogènes exothermiques par exemple.

■ Soutirage et trempé

Le prélèvement d'une partie aliquote du mélange réactionnel doit être effectué en un endroit d'un réacteur agité où le mélange est *a priori* correct ; on évitera donc les prélèvements à proximité de parois ou de tubes. Un réacteur piston peut être muni de sondes de prélèvement, placées en différents points du tube ou uniquement à sa sortie.

■ Matériau de construction du réacteur

Ce matériau doit permettre la réalisation mécanique du réacteur, autoriser les conditions de température et de pression souhaitées, résister à la corrosion. Il doit en outre être inerte chimiquement et cinétiquement. Cette inertie cinétique des parois du réacteur peut être accrue par traitement par des gaz ou des liquides, ou par conditionnement par la réaction elle-même. L'étude de l'inertie chimique et cinétique d'un matériau donné de construction d'un réacteur est conduite en introduisant dans le réacteur des billes ou des cylindres du même matériau, ce qui a pour effet de modifier l'importance relative de la surface et du volume du réacteur, et par conséquent celle des réactions en phase volumique et en phase surfacique.

Il s'agit là d'un problème très important pour la conception d'un réacteur industriel. En effet, lors de l'extrapolation d'un réacteur de laboratoire à un réacteur pilote, puis à un réacteur de fabrication, la taille du réacteur augmente, et par conséquent le rapport S_r/V_r diminue. Selon que les parois ont un rôle accélérateur ou inhibiteur sur la réaction, on observera l'effet inverse sur les conversions et les vitesses, sans parler des effets pervers potentiels sur les sélectivités.

■ Durée de réaction

Une réaction ne peut être étudiée cinétiquement que si le temps de demi-réaction est nettement supérieur à la fois au temps de mélange, au temps de montée en température des réactifs et enfin au temps de prélèvement et de trempe des échantillons.

● Réacteur fermé

Pour un réacteur conventionnel, le temps de réaction doit être supérieur à une dizaine de secondes.

Pour un réacteur à flux stoppé où le mélange de deux liquides peut être réalisé dans un temps de l'ordre de 1 ms, on peut étudier des réactions à partir de 10^{-2} s environ.

● Réacteur continu agité

Il est difficile de mélanger des gaz en moins d'une milliseconde. En outre, l'obtention d'un mélange quasi parfait impose des contraintes supplémentaires.

Exemple : Azay [1] a étudié la réaction de pyrolyse du néopentane vers 760 °C à l'aide d'un réacteur continu, agité par 8 jets de gaz issus d'injecteurs de 0,7 mm de diamètre. Le volume du réacteur sphérique en silice était de 23 cm³. Selon les critères de Matras et Villermaux [19], le réacteur peut être considéré comme bien agité pour des temps de passage compris entre 0,03 et 0,4 s.

● Réacteur tubulaire

On utilise ce type de réacteur à la fois pour des réactions homogènes et des réactions de catalyse hétérogène. Les brûleurs à flamme plate prémélangée sont en général assimilés à des réacteurs à écoulement piston.

Exemple : la méthode standard ASTM D 3907-87 d'évaluation des catalyseurs de craquage a recours à un réacteur tubulaire de 15,6 mm de diamètre et 300 mm de longueur, contenant 4 g de catalyseur, et alimenté par un débit d'azote de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Un essai consiste à injecter 1,33 g de gazole en 75 s et à analyser les produits [15].

● Tube à ondes de choc

Il s'agit là d'une technique cinétique qui permet d'aborder l'étude des déflagrations et des détonations, et qui présente donc un grand intérêt pour la sécurité industrielle, pour les propulseurs... Un tube fermé est divisé en deux parties par un diaphragme ; l'une contient un système réactif (gaz sous quelques centaines de pascals) et l'autre un gaz vecteur sous haute pression (quelques MPa). La rupture du diaphragme crée une onde de choc incidente, puis une onde réfléchi sur le fond du tube à l'extrémité opposée à la haute pression. L'échauffement provoqué par ces ondes de choc déclenche la réaction chimique des réactifs contenus dans le gaz à basse pression. On peut atteindre par cette technique des temps de réaction allant de 1 ms à 1 μs .

● Techniques de relaxation

Ces techniques mises au point par Eigen (Prix Nobel 1967) consistent à perturber un système à l'équilibre par un saut de température. Ce saut est obtenu par décharge d'un condensateur dans un temps de l'ordre de 0,1 μs . On étudie ensuite la relaxation du système, c'est-à-dire le retour à l'équilibre. On peut ainsi atteindre des temps de réaction allant jusqu'à 1 μs . C'est ainsi qu'a été déterminée la constante de vitesse de la réaction $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

● Photolyse flash

Cette technique, inventée par Norrish et Porter (également Prix Nobel 1967), présente des analogies avec la précédente. Le système chimique absorbe pendant un temps très court une impulsion lumineuse qui provoque une réaction, suivie par une méthode spectroscopique. Les temps de réaction vont dans ce cas de 10^{-6} à 10^{-12} s.

■ Instrumentation du réacteur

On mesure les débits (volumiques ou massiques) à l'entrée et à la sortie du réacteur, les températures et les pressions à l'entrée, et à la sortie et en différents points du réacteur. Ces mesures permettent de contrôler le fonctionnement isotherme et isobare du réacteur, et notamment la présence ou l'absence de points chauds, et de vérifier si la réaction se fait avec ou sans expansion volumique.

3.1.2.3 Tests d'un réacteur

Si l'on veut s'assurer que le réacteur choisi fonctionne bien de manière idéale, on peut effectuer les différents essais et calculs énumérés ci-après :

— étude expérimentale du fonctionnement du réacteur en l'absence de réaction : détermination de la distribution des temps de séjour, mesure de température... [17] [23] [24] [25] ;

— calcul de critères théoriques caractérisant l'efficacité du transport et du transfert de matière et de chaleur [17] [21] [23] [24] [25] [26] ;

— mise en œuvre d'une réaction-test bien connue par ailleurs. Il est souhaitable que, non seulement les lois cinétiques quantitatives de la réaction (ordres, énergies d'activation, facteur d'accélération-inhibition) soient connues, mais aussi son mécanisme, ce qui facilite l'interprétation des résultats (changements d'énergie d'activation et d'ordre par exemple).

3.1.3 Conduite des expériences

On dresse la liste des conditions opératoires à régler et à mesurer (débits et concentrations à l'entrée du réacteur, quantité de catalyseur, température et pression de réaction), et des grandeurs à mesurer (débits et concentrations à la sortie du réacteur).

On définit les opérations à effectuer pour démarrer la réaction, la durée de mise en régime, le mode de prélèvement des échantillons, l'intervalle de temps entre le prélèvement et les analyses. La nature et le mode d'exécution des analyses, ainsi que l'exploitation des données brutes ainsi recueillies, sont codifiés.

Les procédures d'arrêt de la réaction sont également codifiées, ainsi que les conditions de stockage (température, pression, présence d'inertes) des réactifs, du catalyseur et du réacteur entre deux expériences.

3.2 Expérimentation préliminaire

3.2.1 Essais de faisabilité

Il convient de définir en premier lieu un certain nombre de charges réactionnelles sur lesquelles des essais typiques peu nombreux seront effectués. Les charges peuvent être la charge réelle, une ou plusieurs molécules modèles, dont le comportement paraît

susceptible d'être représentatif de celui de la charge réelle, des molécules analogues aux réactifs réels, des additifs divers et, en particulier, les produits de la réaction. Une liste des solvants et des catalyseurs examinés dans cette phase initiale est dressée.

Exemple : Euzen *et al.* [16] préconisent les molécules modèles suivantes pour le test de catalyseurs ou le choix de conditions opératoires pour de grandes catégories de réactions de l'industrie pétrolière.

Réaction	Molécule modèle
Craquage catalytique	Cumène
Reformage catalytique	<i>n</i> -Heptane
Hydrodésulfuration	Dibenzothiophène
Hydrodéazotation	Pyridine, pyrrole
Empoisonnement d'un catalyseur	Benzène et ajouts de traces de thiophène

Il s'agit en second lieu de trouver des conditions opératoires (durée de réaction, concentrations, température, pression) pour lesquelles la réaction se produit effectivement.

En fonction des résultats de ces essais préliminaires, une sélection de quelques charges réactionnelles, de solvants et de catalyseurs est effectuée. On procède alors à une étude de reproductibilité.

3.2.2 Reproductibilité

Le résultat d'une expérience cinétique dépend de facteurs extrêmement nombreux, dont quelques-uns ont déjà été énumérés. Toutes choses égales par ailleurs, il suffit qu'un seul de ces facteurs change ou évolue (impureté dans un réactif, empoisonnement ou frittage du catalyseur, modification de l'état des parois du réacteur, dérive ou dysfonctionnement d'un appareil de mesure...), pour que le résultat obtenu (conversion, sélectivité, vitesse) soit altéré.

Même en procédant à des vérifications systématiques de tous les éléments de la chaîne de mesure, de nombreux facteurs restent inaccessibles à la mesure, ou même à l'observation. Il en résulte que le meilleur critère de fonctionnement correct d'une installation cinétique consiste dans la **reproductibilité des expériences**, sur le court et le long termes. Celle-ci peut s'apprécier de plusieurs manières.

■ On effectue à intervalles réguliers (chaque semaine par exemple) une expérience type, après avoir intercalé d'autres expériences ou modifié certaines caractéristiques du protocole expérimental.

■ On est évidemment amené, lors d'une expérimentation, à tracer des diagrammes, tels que ceux de conversion et de sélectivité en fonction du temps de passage. Ces diagrammes peuvent servir à détecter des évolutions progressives des résultats au cours du temps, par vieillissement du réacteur, du catalyseur ou d'un appareil de mesure... Pour ce faire, il faut réaliser les expériences en faisant varier les grandeurs opératoires contrôlées de manière aléatoire.

Par exemple, si l'on veut faire des mesures à cinq temps de passage $\tau_1 < \tau_2 < \dots < \tau_5$, on pourra choisir l'ordre suivant : $\tau_2, \tau_4, \tau_1, \tau_5, \tau_3$.

■ Les diagrammes expérimentaux doivent faire apparaître clairement les points mesurés et non pas, contrairement à une pratique parfois observée, uniquement les courbes de lissage tracées par l'expérimentateur, voire l'ordinateur, courbes qui sont éminemment contestables et peuvent induire des erreurs d'interprétation.

La suppression des points expérimentaux ne permet pas de déceler d'éventuelles dérives et, *a fortiori*, des points aberrants.

■ En cinétique, pour un protocole expérimental et des conditions opératoires données, on peut estimer qu'une dispersion des résultats des mesures dans une fourchette de $\pm 5\%$ signifie que la réaction est bien maîtrisée. Un point situé nettement à l'extérieur de cette fourchette sera qualifié de point aberrant. Un tel point ne doit

pas être éliminé des rapports sans un examen approfondi du cahier de laboratoire et l'identification des causes plausibles de cet écart inhabituel. Il peut en effet s'agir d'une banale erreur de l'expérimentateur (affichage ou lecture erronée d'une variable, erreur de calcul...), d'un dysfonctionnement d'un appareil de mesure, d'une modification mal appréciée du protocole expérimental, ou d'une réelle cause physico-chimique.

■ Sur le long terme, le fonctionnement en continu d'un réacteur dans des conditions données permet d'évaluer la durée de vie d'un catalyseur, le taux critique de cokage d'un tube, au-delà duquel les pertes de charge et le transfert de chaleur deviennent rédhibitoires.

3.2.3 Loi de Lavoisier

Lors de l'analyse du mélange réactionnel, on peut distinguer **cinq catégories d'espèces chimiques** :

- celles dont on peut mesurer la quantité ;
- celles que l'on a décelées mais que l'on n'arrive pas à quantifier ;
- des espèces plus ou moins bien déterminées qualitativement et quantitativement (parce qu'elles n'ont pas pu être convenablement fractionnées ou identifiées) ;
- des espèces recherchées non trouvées ;
- des espèces non recherchées.

Il est clair qu'une incertitude demeure au niveau des espèces des catégories c et e ci-dessus. La vérification de la loi de Lavoisier stipulant que la masse de chaque élément mis en jeu est la même avant et après réaction, permet d'apporter des éléments de réponse. Elle prend trois formes essentielles, que l'on explicitera dans le cas d'un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent.

3.2.3.1 Bilan de matière global

Le débit massique total à la sortie du réacteur doit être égal au débit-masse total à l'entrée du réacteur (indice O) :

$$\sum_j F_j M_j = \sum_j F_{j0} M_j \quad (7)$$

avec F_j et M_j débit molaire et masse molaire du constituant j .

Cette méthode suppose que tous les constituants sont dosés.

Il semble que l'on puisse espérer, dans les cas favorables, une dispersion inférieure à 5%. On peut expliquer des écarts à cette loi par la formation de produits non dosés quantitativement, tels que des suies ; cette méthode n'est pas sans danger.

3.2.3.2 Bilan de matière par élément

Désignons par E_j le nombre d'atomes de l'élément E (carbone, hydrogène...) dans le constituant C_j . Le débit molaire de E constitue un invariant :

$$\sum_j E_j F_j = \sum_j E_j F_{j0} \quad (8)$$

La vérification de cette équation suppose que tous les constituants (réactifs et produits) contenant l'élément E soient dosés.

Une variante de cette méthode consiste à vérifier que les rapports des débits molaires de deux éléments sont les mêmes avant et après réaction. La sensibilité de cette méthode est plus réduite.

Exemple

L'extrapolation des sélectivités expérimentales relatives à la **pyrolyse du néopentane** à temps de passage nul (§ 4.1.2 et figures 3 et 4) montre qu'il se forme 4 produits primaires. La composition molaire du mélange est alors la suivante :

i -C₄H₈ : 50 % ; CH₄ : 28 % ; C₂H₆ : 11 % ; H₂ : 11 %

Vérifier le bilan de matière.

On calcule le rapport molaire H/C pour le réactif et les produits. Pour C₅H₁₂, il vient : H/C = 2,40.

Pour les produits, on dresse le tableau des nombres de moles de chacun des éléments :

	%	C	H
C ₄ H ₈	50	4 × 50	8 × 50
CH ₄	28	1 × 28	4 × 28
C ₂ H ₆	11	2 × 11	6 × 11
H ₂	11	0	2 × 11
		250	600

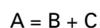
On en déduit H/C = 600/250 = 2,40. Le bilan de matière est correct.

Un calcul analogue pourrait être effectué à chaque temps de passage à partir des résultats des figures 3 et 4.

3.2.3.3 Invariants de Jouguet-De Donder

Il s'agit là de la méthode optimale, à beaucoup d'égards, de vérification de la loi de Lavoisier. Le principe en est le suivant.

Considérons la réaction d'équation :



Si cette équation représente correctement la transformation chimique, alors l'égalité :

$$F_B = F_C$$

doit être vérifiée quelles que soient les conditions. Cette égalité est un *invariant* au sens de la théorie de Jouguet-De Donder (JDD).

Que peut-on dire si cette égalité n'est pas vérifiée, si l'on trouve par exemple $F_B < F_C$, l'écart étant supérieur aux erreurs aléatoires ?

Deux interprétations sont envisageables :

— la transformation chimique n'est pas convenablement représentée par l'équation $A = B + C$, mais il existe d'autres réactions consommant B ou produisant C, telles que par exemple $A + B = D$;
 — la transformation chimique est convenablement représentée par l'équation $A = B + C$, mais des erreurs systématiques sont commises lors du dosage de B ou C.

La mise en œuvre de la méthode comporte les quatre phases ci-après.

■ On détermine le nombre I d'équations stœchiométriques nécessaires pour décrire correctement le système réactionnel à l'aide du **critère de Brinkley**. Ce critère stipule que :

$$I = J - J' \quad (9)$$

J est le nombre total de constituants, réactifs inclus,

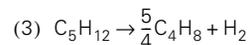
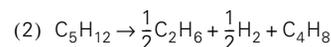
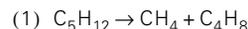
J' est le nombre de constituants *indépendants* : J' est égal au rang de la matrice des éléments dans les formules des constituants. J' est en général égal au nombre d'éléments mis en jeu dans le système réactionnel.

Exemple (suite)

Dans l'exemple précédent (§ 3.2.3.2), on a :

$$J = 5(\text{C}_5\text{H}_{12}, \text{C}_4\text{H}_8, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{H}_2) \text{ et } J' = 2(\text{C}, \text{H})$$

On en déduit I = 3, soit, par exemple :



■ On s'assure, à l'aide du critère de Jouguet, que les équations ainsi écrites sont bien indépendantes, c'est-à-dire qu'aucune d'entre elles n'est une combinaison linéaire des autres. C'est le cas si le rang de la matrice des coefficients stœchiométriques est égal à I.

Exemple (suite)

La matrice s'écrit :

	C ₅ H ₁₂	C ₄ H ₈	CH ₄	C ₂ H ₆	H ₂
(1)	-1	1	1	0	0
(2)	-1	1	0	0,5	0,5
(3)	-1	1,25	0	0	1

Cette matrice est bien de rang 3 et les équations sont donc indépendantes.

■ On calcule les **avancements** ξ_i ou ζ_i **des I réactions** en résolvant les équations de De Donder :

— pour un réacteur fermé :

$$n_j = n_{j0} + \sum_i v_{ij} \xi_i \quad (10)$$

— pour un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent :

$$F_j = F_{j0} + \sum_i v_{ij} \zeta_i \quad (11)$$

On procède à l'élimination des réactions négligeables, caractérisées par des valeurs négatives, nulles ou très faibles (ce dernier critère dépendant de la précision recherchée) des variables ξ_i ou ζ_i . Il reste I' équations stœchiométriques.

Exemple (suite)

$$\text{C}_4\text{H}_8 : 50 = \zeta_1 + \zeta_2 + 1,25 \zeta_3$$

$$\text{CH}_4 : 28 = \zeta_1$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 : 11 = 0,5 \zeta_2$$

$$\text{H}_2 : 11 = 0,5 \zeta_2 + \zeta_3$$

On en déduit :

$$\zeta_1 = 28 \quad \zeta_2 = 22 \quad \zeta_3 = 0$$

Le système est convenablement représenté par les équations de réaction (1) et (2). La réaction (3) est négligeable.

■ À partir de ces I' équations, on établit la forme des invariants en résolvant les systèmes d'équations linéaires homogènes par rapport aux inconnues λ_j :

$$\sum_{j=1}^J v_{ij} \lambda_j = 0 \quad (12)$$

$$i = 1, 2, \dots, I'$$

La résolution des équations (12) fournit différents jeux de coefficients λ_j . Le nombre d'invariants est bien défini pour un système donné, ce nombre pouvant du reste être supérieur au nombre d'éléments. Par contre, comme pour les équations stœchiométriques, leur nature exacte est arbitraire, puisque toute combinaison linéaire d'invariants est un invariant. On est donc amené à lever cette indétermination en fixant *a priori* des vecteurs de base de cet espace vectoriel.

Exemple (suite)

On numérote les constituants :

	C_5H_{12}	C_4H_8	CH_4	C_2H_6	H_2
Indice j :	1	2	3	4	5

Les équations de JDD s'écrivent :

$$\begin{cases} -\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0 \\ -\lambda_1 + \lambda_2 + 0,5\lambda_4 + 0,5\lambda_5 = 0 \end{cases}$$

Comme on s'intéresse ici aux stœchiométries *primaires*, on pose $\lambda_1 = 0$. Il reste un système de deux équations homogènes à quatre inconnues, on peut donc fixer arbitrairement deux grandeurs, par exemple λ_2 et λ_4 , dont on déduit λ_3 et λ_5 :

$$\begin{array}{cc|cc} \lambda_2 & \lambda_4 & \lambda_3 & \lambda_5 \\ \hline 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$$

On obtient deux invariants :

$$\begin{cases} F_{C_2H_6} - F_{H_2} = 0 \\ F_{C_4H_8} - F_{CH_4} - 2F_{H_2} = 0 \end{cases}$$

qui sont effectivement en accord avec les résultats expérimentaux.

En conclusion, la méthode de Jouguet-De Donder est optimale, puisque le dosage de la totalité des constituants n'est pas indispensable et que, malgré cela, le nombre d'invariants peut être supérieur au nombre d'éléments chimiques mis en jeu. Cette méthode est toutefois d'une mise en œuvre assez lourde et l'interprétation d'écarts plus délicate que pour les méthodes directes. On trouvera un exposé plus complet de cette méthode dans Côme [13] et un exemple détaillé dans Azay et Côme [3].

3.2.4 Cinétique physique

La vitesse apparente d'une transformation chimique peut être déterminée non par la réaction elle-même, mais par les phénomènes de transfert de matière et d'énergie. Cette question a déjà été évoquée (§ 3.1.2.3) à propos des tests que l'on peut faire subir à un réacteur nouveau.

Outre ces tests, on peut étudier l'influence sur les conversions, les sélectivités, les vitesses, les ordres et les énergies d'activation des facteurs suivants, susceptibles de modifier la cinétique physique [4] [11] [17] [18] [21] [23] [24] [25] [26] :

- débit-volume Q à rapport (masse de catalyseur/débit-volume) constant ;
- taille des particules de catalyseur ;
- taux de dilution du catalyseur pour un solide inerte ;
- porosité.

On peut également faire décroître la température pour accroître la facilité relative des processus diffusionnels peu activés (4 à 12 kJ · mol⁻¹) par rapport à celle des processus réactionnels plus fortement activés. En règle assez générale, la diminution de la température fait passer progressivement d'un régime cinétique contrôlé par la réaction homogène à des régimes contrôlés par la diffusion externe, puis par la diffusion interne, et enfin par la réaction de surface proprement dite.

À une température donnée, on peut diminuer la vitesse de réaction, pour qu'elle devienne le processus déterminant, en diluant les réactifs dans un solvant inerte.

3.3 Expérimentation systématique

Une fois les facteurs cinétiques identifiés, la reproductibilité des résultats, la correction du bilan de matière et la maîtrise de la cinétique physique assurées, il est possible d'entreprendre une étude paramétrique détaillée de la réaction. Il s'agit de déterminer l'**influence des conditions opératoires** (durée de réaction ou temps de passage, concentrations des différents constituants de la charge, température, pression) sur les caractéristiques de la réaction (conversions, sélectivités, vitesses).

Le tableau 3 donne les expressions des taux de conversion, des sélectivités expérimentales et des vitesses pour les trois principaux types de réacteurs idéaux fonctionnant à température et à volume constants, et en outre en régime permanent en ce qui concerne les réacteurs ouverts.

Tableau 3 – Conversions, sélectivités, vitesses

	Réacteur fermé $V_r \approx \text{Cte}$	Réacteur continu agité $V_r = \text{Cte}$	Réacteur à écoulement piston $Q_o = \text{Cte}$
Temps	t (durée de réaction)	$\tau = V_r/Q_o$ (temps de passage)	(13)
Taux de conversion	$X_j = (c_{j0} - c_j)/c_{j0}$ (14)	$X_j = (F_{j0} - F_j)/F_{j0}$ (15)	
	avec c_j concentration molaire du constituant C_j	avec F_j débit-mole du constituant C_j	
Sélectivités expérimentales	$y_j = c_j / \sum_{\text{produits}} c_j$ (16)	$y_j = F_j / \sum_{\text{produits}} F_j$ (17)	(17)
Vitesses	$R_j = dc_j/dt$ (18)	$R_j = (F_j - F_{j0})/V_r$ (19)	$R_j = dF_j/dV_r$ (20)

3.3.1 Réacteur fermé

On fixe la température T , les concentrations initiales c_{j0} et, s'il y a lieu, la pression initiale p_0 . On mesure les concentrations c_j à différents temps t . On en déduit X_j , y_j et R_j à l'aide des formules du tableau 3.

Exemple

On effectue une réaction en phase liquide dans un réacteur fermé isotherme. On suit la concentration c_1 d'un réactif C_1 en fonction de la durée t de réaction par mesure continue *in situ*. Les résultats obtenus pour une concentration initiale $c_{1,0} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ sont donnés sur la figure 2.

Calculer la conversion de C_1 pour $t = 1,44 \cdot 10^4 \text{ s}$ (soit 4 h), ainsi que sa vitesse nette spécifique de production.

La réaction ayant lieu en phase liquide, le volume réactionnel peut être considéré comme sensiblement constant, même s'il est susceptible en principe de varier avec l'avancement de réaction (il y a donc lieu de vérifier la validité de cette approximation). On est donc dans les conditions d'application des formules du tableau 3.

On trouve pour le taux de conversion de C_1 :

$$X_1 = 0,6 \text{ (60 \%)}$$

La pente de la tangente à la courbe $c_1(t)$ pour $t = 1,44 \times 10^4 \text{ s}$ est déterminée graphiquement et vaut approximativement :

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{0,8 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{2,88 \times 10^4 \text{ s}}$$

soit

$$R_1 = -2,78 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le signe - indique que C_1 est consommé.

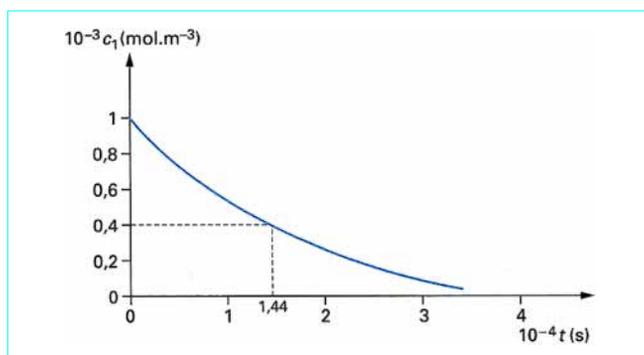


Figure 2 – Détermination d'une vitesse de réaction à l'aide d'un réacteur fermé, isotherme, isochore

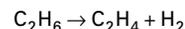
3.3.2 Réacteur continu agité

On fixe la température, la pression, le débit-volume et les concentrations à l'entrée du réacteur.

On mesure le débit-volume et les concentrations en sortie du réacteur.

Exemple

La réaction de **pyrolyse de l'éthane en phase gazeuse** a pour équation principale :



On effectue cette réaction en réacteur continu agité de volume $V_r = 1,20 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, à la température $T = 1\,000 \text{ K}$ et à la pression $p = 10^5 \text{ Pa}$. On alimente le réacteur par un débit-volume d'éthane pur $Q_0 = 3,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (rapporté aux conditions de température et de pression de la réaction) et l'on détermine un taux de conversion de l'éthane $X = 0,73$.

Calculer la vitesse de réaction.

Désignons l'éthane par le symbole A. La vitesse r de la réaction est donnée par l'équation 6 :

$$r = -R_A$$

avec, d'après les relations du tableau 3 :

$$R_A = (F_A - F_{A0})/\tau$$

$$\tau = V_r/Q_0$$

$$X = (F_{A0} - F_A)/F_{A0}$$

Par ailleurs, le débit-mole F_{A0} à l'entrée du réacteur s'exprime en fonction du débit-volume Q_0 par la relation :

$$F_{A0} = Q_0 c_{A0}$$

On fait l'hypothèse des gaz parfaits et, comme le réacteur est alimenté par de l'éthane, on a :

$$c_{A0} = \frac{p}{RT}$$

On obtient finalement :

$$r = \frac{p Q_0 X}{RT V_r}$$

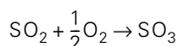
$$r = \frac{(10^5 \text{ Pa})(3,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1})(0,73)}{(8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(1\,000 \text{ K})(1,20 \times 10^{-4} \text{ m}^3)}$$

$$r = 0,244 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

3.3.3 Réacteur piston

On fixe le débit-volume et les concentrations à l'entrée du réacteur, la masse de catalyseur s'il y a lieu, la température et la pression de réaction ; on mesure le débit-volume et les concentrations en sortie de réacteur.

Exemple : La **synthèse du trioxyde de soufre** est une réaction catalytique équilibrée, d'équation :



On alimente un réacteur à lit fixe, fonctionnant à 750 K et sous $1,01 \times 10^5$ Pa par les débits suivants :

$$F_{\text{O}}(\text{SO}_2) = 0,189 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$F_{\text{O}}(\text{O}_2) = 0,250 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$F_{\text{O}}(\text{inertes}) = 2,577 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

On a obtenu les résultats suivants :

m_{cat} (kg)	10	30	50	70	100
X	0,165	0,427	0,618	0,755	0,880

m_{cat} étant la masse de catalyseur et X le taux de conversion de SO_2 .

Calculer la vitesse de réaction pour $m_{\text{cat}} = 50$ kg.

Le taux de conversion s'écrit :

$$X = \frac{F_{\text{O}}(\text{SO}_2) - F(\text{SO}_2)}{F_{\text{O}}(\text{SO}_2)}$$

L'expression de la vitesse donnée dans le tableau 3 doit être modifiée de la manière suivante :

$$R_{\text{SO}_2} = \frac{dF_{\text{SO}_2}}{dm_{\text{cat}}}$$

soit, en tenant compte de la relation précédente :

$$R_{\text{SO}_2} = -F_{\text{O}}(\text{SO}_2) \frac{dX}{dm_{\text{cat}}}$$

La vitesse nette de réaction se déduit de l'équation de réaction par application de la relation (6), soit :

$$r = -R_{\text{SO}_2} = F_{\text{O}}(\text{SO}_2) \frac{dX}{dm_{\text{cat}}}$$

En prenant graphiquement la pente de la tangente à la courbe $X(m)$ pour $m_{\text{cat}} = 50$ kg, on trouve approximativement :

$$\frac{dX}{dm_{\text{cat}}} = 8,2 \times 10^{-3} (\text{kg catalyseur})^{-1}$$

On calcule alors :

$$r = 1,55 \times 10^{-3} \text{ mol SO}_2 \cdot (\text{kg catalyseur})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Remarque : on trouvera les deux exemples ci-dessus traités dans l'optique du calcul d'un réacteur dans les références [24] et [25].

3.3.4 Corpus expérimental

On réitère les expériences précédentes, d'une part en maintenant la température constante et en faisant varier les concentrations c_{j0} de la charge, d'autre part à différentes températures.

L'ensemble des résultats obtenus constitue le *corpus expérimental* à partir duquel on élaborera les lois cinétiques expérimentales (§ 4).

4. Lois cinétiques expérimentales

L'obtention d'un modèle mathématique de la réaction, sur la base des résultats expérimentaux uniquement, s'effectue en trois temps :

- élaboration d'un schéma réactionnel ;
- attribution de lois cinétiques empiriques aux réactions ;
- validation et identification de ces lois sur le corpus expérimental (figure 1).

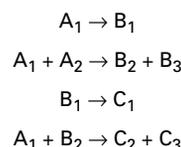
4.1 Schéma réactionnel

Un schéma réactionnel décrit la filiation des produits par rapport aux réactifs, sans faire intervenir d'espèces intermédiaires de très grande réactivité, auquel cas on aurait affaire à un mécanisme réactionnel. L'élaboration d'un schéma réactionnel repose pour l'essentiel sur l'analyse des sélectivités expérimentales, complétée par un recours judicieux au *principe du moindre changement de structure*. Bien entendu, les schémas écrits doivent respecter la conservation des éléments. Avant d'examiner ces méthodes, il est nécessaire de définir les concepts de produits *primaires*, *secondaires*...

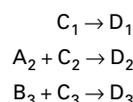
4.1.1 Produits primaires, produits secondaires

Désignons par A les constituants de la charge introduite dans le réacteur, par B les produits primaires de la réaction et par C les produits secondaires. Par définition, un produit primaire B provient directement de la réaction d'un ou plusieurs réactifs A de la charge, tandis que la formation d'un produit secondaire C nécessite de faire réagir au moins un produit primaire B.

Un exemple de schéma réactionnel impliquant ces trois catégories de constituants est le suivant :



La formation d'un produit tertiaire D nécessite l'intervention d'un produit secondaire C, par exemple :



4.1.2 Analyse des sélectivités expérimentales

Ces grandeurs ont été définies dans le tableau 3. L'analyse des sélectivités expérimentales consiste à tracer les **diagrammes** représentant les variations des grandeurs y ; pour chaque produit dosé en fonction d'une grandeur liée à l'avancement de la réaction, telle que le taux de conversion X d'un réactif limitatif, la durée de réaction t ou le temps de passage τ . Les produits primaires sont ceux dont la sélectivité est extrapolée à une valeur non nulle à conversion nulle ; la sélectivité d'un produit non primaire (secondaire, tertiaire...) est extrapolée à zéro à conversion nulle des réactifs. Il est clair que l'on a intérêt à faire ce type d'expérience à des taux de conversion autorisant une extrapolation sans ambiguïté.

Exemple

Les figures 3 et 4 montrent les variations des sélectivités en fonction du temps de passage pour la **pyrolyse du néopentane** en réacteur continu agité à 1 008 K, la pression partielle de néopentane dans le réacteur étant maintenue constante et égale à $2,19 \times 10^3$ Pa [1].

La figure 3 indique que CH_4 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, H_2 et C_2H_6 sont les quatre produits primaires de la réaction. La figure 4 montre que l'on peut raisonnablement considérer les autres produits de la réaction comme des produits non primaires.

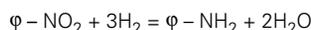
L'étude du mécanisme de cette réaction conforte ces conclusions purement expérimentales.

4.1.3 Principe du moindre changement de structure

Il s'agit là d'une règle de bon sens, qui consiste à écrire des **réactions de complexité aussi faible que possible**. La complexité d'une réaction peut être définie comme la somme du nombre de liaisons qu'il est nécessaire de rompre et de former pour réaliser la transformation.

Exemple

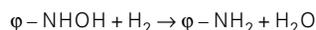
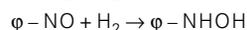
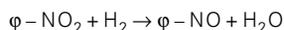
L'**hydrogénation catalytique du nitrobenzène** conduit à l'**aniline** selon l'équation stœchiométrique principale :



φ désignant le radical benzyle C_6H_5 .

La complexité formelle de cette réaction s'élève à 11 (5 liaisons rompues, 6 liaisons formées).

On peut envisager un schéma réactionnel beaucoup plus progressif en ce qui concerne l'évolution des structures chimiques :

**4.1.4 Expérimentation complémentaire**

L'analyse des sélectivités expérimentales, l'utilisation du principe de moindre changement de structure et, bien entendu, le respect de la loi de Lavoisier permettent de proposer un premier schéma cinétique. S'il subsiste des ambiguïtés à l'issue de cette phase, on procédera à une expérimentation complémentaire, en étudiant les réactions des produits primaires, d'abord seuls, puis ajoutés à la charge. On verra plus loin que ce type d'expérience apporte, outre des informations sur le schéma réactionnel, des informations cinétiques sur l'action inhibitrice ou accélératrice des produits de réaction.

Il s'agit maintenant de définir des **lois cinétiques** pour chacune des réactions du schéma élaboré comme il vient d'être indiqué.

Comme on le verra dans la théorie des **réactions élémentaires**, la vitesse de celles-ci dépend de très nombreux facteurs, caractéristiques de la réaction elle-même, ou liés aux conditions opératoires, notamment les concentrations des réactifs et la température (fascicule [J 1 110]).

Les **réactions non élémentaires** sont, au moins conceptuellement, la résultante d'un certain nombre de réactions élémentaires, ce qui fait que les facteurs qui influent sur la vitesse d'une réaction élémentaire influent aussi sur celles des réactions non élémentaires.

Cependant, même dans le cas le plus simple d'une **réaction isolée**, c'est-à-dire représentée par une seule équation stœchiométrique, les diverses réactions élémentaires qui la composent sont susceptibles d'interactions complexes, évoluant avec les

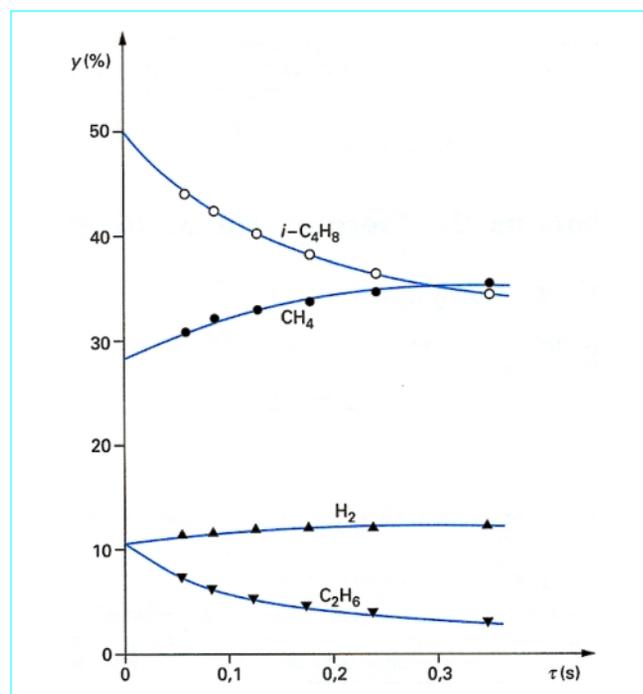


Figure 3 – Pyrolyse du néopentane en réacteur continu agité vers 1 000 K [1] : analyse de sélectivité (produits primaires)

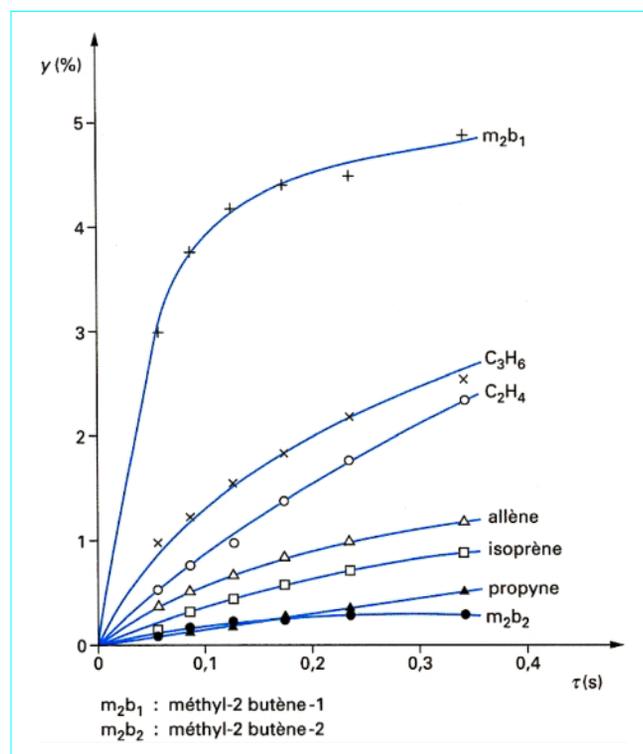


Figure 4 – Pyrolyse du néopentane en réacteur continu agité vers 1 000 K [1] : analyse de sélectivité (produits secondaires)

conditions opératoires, de sorte que la forme mathématique de la loi cinétique d'une réaction isolée n'est pas, en règle générale, identique à celle d'une réaction élémentaire.

La vitesse d'une réaction isolée est donc fonction des concentrations des réactifs, mais aussi potentiellement de celles des produits, et de tous les autres constituants présents dans le milieu réactionnel, même s'ils n'apparaissent pas dans l'écriture de l'équation stœchiométrique. Ces autres constituants incluent le catalyseur, le solvant et les divers solutés. La vitesse varie également bien entendu avec la température.

La situation est évidemment encore plus complexe dans le cas d'une *réaction non élémentaire engagée dans un schéma réactionnel*. La vitesse d'une telle réaction dépend des concentrations de ses réactifs et de ses produits, mais aussi potentiellement de celles des réactifs et des produits des autres réactions, du catalyseur, du solvant et des solutés inertes.

Quel que soit le type de réaction (élémentaire, non élémentaire isolée, non élémentaire engagée dans un schéma réactionnel), une contrainte s'impose à toutes les lois cinétiques : celles-ci doivent être compatibles avec les lois des équilibres.

La démarche suivie pour établir les formes générales des lois cinétiques empiriques est décrite dans l'encadré 1. À partir des mécanismes réactionnels postulés, on établit, généralement à l'aide de l'**approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS)**, des lois cinétiques théoriques, qui sont ensuite validées par confrontation à des résultats expérimentaux (tableaux 4 et 5).

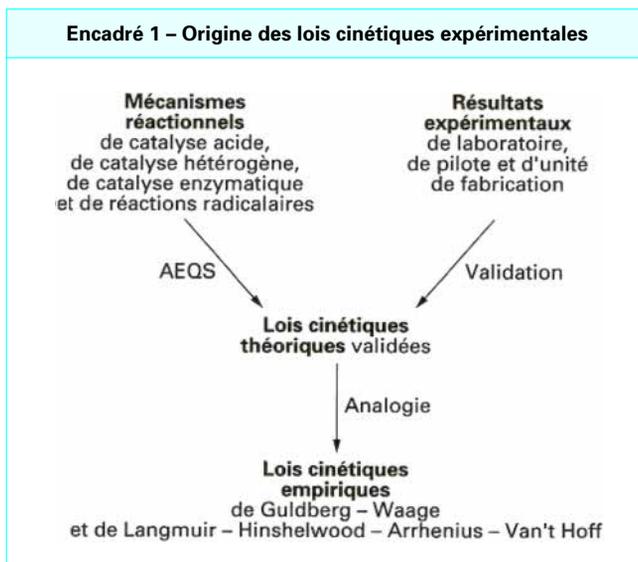


Tableau 4 – Lois de Guldberg et Waage

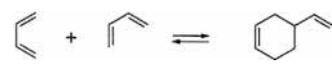
Réactions	Lois cinétiques	Explications
(1)  Réaction en phase gazeuse ou en phase liquide	$r = k' [C_4H_6]^2 - k'' [C_8H_{12}]$ $k' / k'' = K_c$	(§ 4.2.1)
(2) Hydrogénation d'un mélange de quinoléine (C ₁), de 2,6 - diméthylnaphtalène (C ₂), de thiophène (C ₃) et de 1 - méthylnaphtalène (C ₄) Catalyseur : Ni-Mo/Al ₂ O ₃	$r_1 = k_1 c_1$ $r_2 = k_2 c_2$ $r_3 = k_3 c_3$ $r_4 = k_4 c_4$	(§ 4.2.2)
(3) $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftharpoons NH_3$ Catalyseur au fer, dopé par Al ₂ O ₃ - K ₂ O - CaO - MgO	$r = k' [N_2][H_2]^{1,5} [NH_3]^{-1} - k'' [H_2]^{-1,5} [NH_3]$ $k' / k'' = K_c^2$	(§ 4.2.3)
(4) $RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + R'OH$ Catalyseur : acide AH	$r = (k' [RCOOR'] [H_2O] - k'' [RCOOH] [R'OH]) [H^+]$ $k' / k'' = K_c$	(§ 4.2.4)
(5) $ArH + HNO_3 \rightarrow ArNO_2 + H_2O$ avec Ar radical aryle Catalyseur : acide AH a) phase non aqueuse b) phase aqueuse	$r = k [HNO_3] [AH] [A^-]^{-1}$ $r = k [ArH] [HNO_3] [AH] [A^-]^{-1} [H_2O]^{-1}$	(§ 4.2.4)

Tableau 5 – Lois de Langmuir — Hinshelwood — Arrhenius — Van't Hoff

Réactions	Loi cinétique (1)
(1) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ Catalyse hétérogène	$r = \frac{k \left(\frac{f_{\text{CO}}}{p^0} \right) \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{p^0} \right)^2 - \frac{k}{K^0} \left(\frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p^0} \right)}{\left(1 + b_1 \frac{f_{\text{CO}}}{p^0} + b_2 \frac{f_{\text{H}_2}}{p^0} + b_3 \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p^0} \right)^3}$ avec f fugacité du gaz réel (pour un gaz idéal : $f = p$) et p^0 pression standard
(2) $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ Catalyse hétérogène	$r = \frac{k [\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{0,5} - \frac{k}{K_c^2} [\text{N}_2]^{-0,5} [\text{H}_2]^{-2,5} [\text{NH}_3]^2}{1 + b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]}}$
(3) Substrat S → Produit P Catalyseur : enzyme E	$r = \frac{k [\text{S}][\text{E}]_0}{1 + b[\text{S}]}$
(4) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O}-\text{OH} \end{array}$ Réaction radicalaire en phase gazeuse	$r = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1,5} [\text{O}_2]^{0,5} \left(1 + a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]}{[\text{O}_2]} \right)^{1/2}$
(5) Substrat S → Produit P Catalyseurs : acides A ₁ H et A ₂ H	$r = k [\text{S}] \frac{1 + a_1 [\text{A}_1\text{H}] + a_2 [\text{A}_2\text{H}]}{1 + b [\text{H}^+]}$
(6) Néopentane C ₅ H ₁₂ → i-C ₄ H ₈ + CH ₄ Réaction radicalaire en phase gazeuse T ≈ 500 °C ; p > 10 ⁴ Pa	$r = k [\text{C}_5\text{H}_{12}]^{1,5} \frac{1 + a \frac{[i-\text{C}_4\text{H}_8]}{[\text{C}_5\text{H}_{12}]}}{1 + b \frac{[i-\text{C}_4\text{H}_8]}{[\text{C}_5\text{H}_{12}]}}$
(1) a : constante cinétique d'accélération	b : constante cinétique d'inhibition

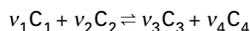
On observe que ces lois se présentent sous deux formes principales, assez différentes à première vue, que nous avons appelées lois de Guldberg-Waage d'une part, et de Langmuir-Hinshelwood-Arrhenius-Van't Hoff d'autre part, du nom des premiers auteurs qui ont proposé des lois de ce type. Michaelis-Menten et Hougen-Watson auraient pu être également cités pour la catalyse enzymatique et la catalyse hétérogène respectivement.

L'encadré 2 présente les formes générales de ces lois, que nous allons maintenant commenter.

4.2 Lois de Guldberg et Waage (GW)

4.2.1 Loi GW originelle

Guldberg et Waage avaient supposé que la vitesse d'une réaction d'équation :



s'écrivait :

$$r = k' c_1^{v_1} c_2^{v_2} - k'' c_3^{v_3} c_4^{v_4} \quad (21)$$

k' et k'' sont les constantes de vitesse des réactions directe et inverse.

v_1, v_2, v_3, v_4 sont les ordres de réaction.

On observe que les ordres sont égaux aux coefficients stœchiométriques (ou aux *moléculaires*, comme l'on dit parfois). Par ailleurs, la loi cinétique redonne la loi de l'équilibre. En effet, lorsque la vitesse est nulle ($r = 0$), on obtient :

$$\frac{C_3^{v_3} C_4^{v_4}}{C_1^{v_1} C_2^{v_2}} = \frac{k'}{k''} \quad (22)$$

Il en résulte l'existence d'une relation entre les constantes de vitesse et la constante d'équilibre de la réaction :

$$k'/k'' = K_c \quad (23)$$

Guldberg et Waage estimaient que la loi cinétique (21) constituait une démonstration de la loi thermodynamique (22) et, corrélativement, que la loi cinétique (21) était une loi cinétique universelle, de même que la relation (23) entre grandeurs cinétiques et grandeurs thermodynamiques.

On verra, hélas, que la loi cinétique (21) est loin d'être universelle et que la relation (23) qui s'en déduit n'est pas non plus générale.

Encadré 2 — Lois cinétiques expérimentales de la réaction $v_1C_1 + v_2C_2 \rightleftharpoons v_3C_3 + v_4C_4$
Lois de Gulberg-Waage (§ 4.2)

$$\begin{aligned}
 a) \quad r &= k' c_1^{v_1} c_2^{v_2} - k'' c_3^{v_3} c_4^{v_4} \\
 k'/k'' &= K_c \\
 b) \quad r &= (k' c_1^{\omega_1} c_2^{\omega_2} c_3^{\omega_3} c_4^{\omega_4} - k'' c_1^{\omega_1} c_2^{\omega_2} c_3^{\omega_3} c_4^{\omega_4}) c_5^{\omega_5} c_6^{\omega_6} \dots \\
 \left. \begin{aligned}
 \omega''_1 &= \omega'_1 - \frac{v_1}{s} & \omega''_2 &= \omega'_2 - \frac{v_2}{s} \\
 \omega''_3 &= \omega'_3 + \frac{v_3}{s} & \omega''_4 &= \omega'_4 + \frac{v_4}{s} \\
 k'/k'' &= K_c^{1/s}
 \end{aligned} \right\} (24)
 \end{aligned}$$

Lois de Langmuir-Hinshelwood-Arrhenius-Van't Hoff (§ 4.3)

$$r = r_* \Psi / \varphi \quad (25)$$

Terme de Gulberg-Waage :

$$r_* = k c_1^{\omega_1} c_2^{\omega_2} - \frac{k}{K_c^{1/s}} c_1^{\omega_1 - (v_1/s)} c_2^{\omega_2 - (v_2/s)} c_3^{(v_3/s)} c_4^{(v_4/s)} \quad (26)$$

Terme de Langmuir-Hinshelwood :

$$\varphi_1 = \left(1 + \sum_j b_j c_j^{\beta_j}\right)^\beta \quad \varphi_2 = \left(1 + b \prod_j c_j^{\beta_j}\right)^\beta \quad (27)$$

avec b constante d'inhibition.

Terme d'Arrhenius-Van't Hoff :

$$\Psi_1 = \left(1 + \sum_j a_j c_j^{\alpha_j}\right)^\alpha \quad \Psi_2 = \left(1 + a \prod_j c_j^{\alpha_j}\right)^\alpha \quad (28)$$

avec a constante d'accélération.

Loi d'Arrhenius-Kooij (§ 4.4.2)

$$k = AT^b \exp(-E/RT)$$

En fait, les lois (21) et (23) s'appliquent bien à des réactions *élémentaires idéales* (fascicule [J 1 110]). C'est le cas, par exemple, de la réaction (1) de Diels-Alder (tableau 4). Le fait que les lois (21) et (23) s'appliquent à une réaction donnée constitue un premier indice en faveur de l'hypothèse qu'il s'agit d'une réaction élémentaire. Comme il s'agit ici en outre d'une réaction concentrée à six centres, au caractère *moléculaire*, elle doit être insensible à la nature du solvant et avoir des caractéristiques analogues en phase gazeuse et en phase liquide, toutes caractéristiques confirmées par l'expérience.

Les lois cinétiques (21) et (23) étant les plus simples que l'on puisse concevoir, on commence en général par les utiliser lorsque l'on aborde la modélisation d'une réaction, ne serait-ce que pour voir le sens et l'importance des écarts entre les résultats expérimentaux et les prédictions de ce type de modèle, afin d'orienter le choix des lois cinétiques suivantes à tester.

4.2.2 Loi GW avec dégénérescence

Il arrive que la vitesse d'une réaction ne dépende pas de la concentration de l'un des réactifs, dans un certain domaine opératoire. Euzen *et al.* [16] ont proposé une telle loi pour la réaction (2) du tableau 4.

4.2.3 Loi GW, première généralisation

La réaction (3) du tableau 4 obéit à une loi cinétique qui constitue une généralisation de la loi GW primitive de plusieurs points de vue :

- l'ordre de la réaction directe par rapport à N_2 n'est pas égal au coefficient stœchiométrique ;
- la réaction directe est inhibée par NH_3 et la réaction inverse par H_2 , du fait des ordres négatifs qui apparaissent dans la loi de vitesse pour ces constituants ;
- le rapport des constantes de vitesse n'est pas égal à la constante d'équilibre, mais au carré de celle-ci.

4.2.4 Loi GW, deuxième généralisation

Jusqu'à présent ne figuraient dans les lois de vitesse que les concentrations des réactifs et des produits de la réaction considéré. Mais il est clair que des substances qui ne sont pas dans l'équation stœchiométrique peuvent accélérer ou inhiber celle-ci ; c'est le cas notamment des catalyseurs en solution, du solvant...

Une loi importante de la catalyse spécifique que le catalyseur ne change pas la position de l'équilibre pour une réaction donnée. Dans l'équation de vitesse, cela doit se traduire par une *factorisation* du terme contenant la concentration du catalyseur par rapport au terme de Gulberg et Waage proprement dit. C'est bien ce que l'on observe pour l'importante réaction (4) du tableau 4 d'hydrolyse des esters et d'estérification des alcools [22].

La réaction (5) de nitration des aromatiques (tableau 4), également catalysée par les acides, obéit à une loi encore plus complexe, puisque, non seulement la concentration du catalyseur AH intervient, mais aussi celle de l'espèce associée A^- , ainsi que celle du solvant, dans le cas de l'eau.

4.2.5 Lois GW généralisées

La forme généralisée des lois GW est présentée dans l'encadré 2, (équations (24)).

k' et k'' sont les constantes de vitesse des réactions directe et inverse respectivement.

Les nombres ω' et ω'' sont les ordres des réactions directe et inverse respectivement par rapport aux réactifs et aux produits de la réaction.

Les nombres ω sont les ordres par rapport aux catalyseurs, aux inhibiteurs, au solvant...

Les ordres ω' et ω'' ne sont pas indépendants et il en est de même des constantes de vitesse k' et k'' . Les relations entre ces différents grandeurs font intervenir le **nombre stœchiométrique** s . Ce nombre est introduit pour tenir compte du fait que les coefficients stœchiométriques sont connus à un facteur près, à la différence des ordres de réaction ω' et ω'' , qui sont déterminés de façon absolue à partir des résultats expérimentaux.

Dans certains cas, le nombre stœchiométrique s est égal au nombre de fois que la réaction élémentaire déterminant la vitesse globale doit être écrite pour redonner l'équation stœchiométrique. Il s'agit donc d'un nombre généralement entier (1, 2...) ou fractionnaire (1/2, 1/3...) simple. Ce nombre peut être déterminé expérimentalement [7] [8].

4.3 Lois de Langmuir-Hinshelwood-Arrhenius-Van't Hoff (LHAV)

4.3.1 Forme générale

Comme indiqué dans l'encadré 2, ces lois se présentent sous la forme générale suivante :

$$r = r_* \Psi / \varphi$$

r_* est un terme de Guldberg-Waage, qui redonne la loi des équilibres. Toutefois, à la différence de la loi GW généralisée, la vitesse de la réaction directe ne fait intervenir que les concentrations ou les fugacités des seuls réactifs [réactions (1) et (2) du tableau 5], à l'exclusion des produits.

φ est un terme de Langmuir-Hinshelwood qui décrit l'effet inhibiteur de certaines substances sur la réaction [réactions (1), (2), (3) du tableau 5].

Ψ est un terme d'Arrhenius-Van't Hoff qui rend compte de l'effet accélérateur de certaines substances sur la réaction [réaction (4) du tableau 5].

La loi cinétique peut contenir en même temps un terme φ de Langmuir-Hinshelwood et un terme Ψ d'Arrhenius-Van't Hoff [réactions (5) et (6) du tableau 5].

On observe sur les exemples du tableau 5 qu'il y a deux formes mathématiques distinctes des termes φ et Ψ , l'une faisant intervenir une somme [réactions (1), (3), (5)] et l'autre un produit [réactions (2), (4), (6)]. Dans l'encadré 2 sont donc proposés deux types de lois pour les fonctions φ (équations (27)) et Ψ (équations (28)).

4.3.2 Cas limites

Les lois LHAV sont susceptibles de se simplifier dans certains cas limites et, notamment, de redonner les lois GW.

Exemple de la synthèse de l'ammoniac sur catalyseur au fer [réaction (2), tableau 5].

a) *Cinétique initiale*

Lorsque $[\text{NH}_3]$ tend vers 0, on a :

$$r \approx k [\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{0,5}$$

La réaction a des ordres initiaux égaux à 0,5 par rapport à chacun des réactifs. Cette loi a été validée expérimentalement par Temkin et ses collaborateurs.

b) *Cinétique près de l'équilibre*

Si l'on fait l'hypothèse dans ce cas que $\varphi \gg 1$, soit :

$$b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]} \gg 1$$

on obtient l'expression suivante de la vitesse :

$$r = \frac{k}{b} [\text{N}_2] [\text{H}_2]^{1,5} [\text{NH}_3]^{-1} - \frac{k}{b K_c} [\text{H}_2]^{-1,5} [\text{NH}_3]$$

On retrouve bien la loi GW du tableau 4 [réaction (3)].

Cette loi, établie théoriquement et validée expérimentalement par Temkin et Pyzhev, sert toujours au calcul des convertisseurs à ammoniac à travers le monde.

c) *Cinétique intermédiaire*

Lorsque la réaction inverse est négligeable, mais que l'effet inhibiteur de l'ammoniac se fait sentir ($\varphi > 1$), on peut obtenir la relation linéaire suivante, facile à valider et à identifier :

$$\frac{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{0,5}}{r} = \frac{1}{k'} + \frac{b}{k'} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]}$$

d) *Équilibre*

On obtient la loi thermodynamique :

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{0,5} [\text{H}_2]^{1,5}} = K_c$$

et la relation *extrathermodynamique* :

$$k' / k'' = K_c^2 \quad \text{soit} \quad s = 1/2$$

4.3.3 Désactivation du catalyseur

■ Dans les lois cinétiques qui viennent d'être énoncées, il n'a pas été tenu compte de la désactivation du catalyseur.

Celle-ci peut être due à de nombreuses causes, en particulier aux deux indiquées ci-après.

- Les sites catalytiques peuvent réagir avec des **poisons** apportés par la charge elle-même, par exemple des molécules sulfurées, ou avec des produits de la réaction, pour conduire à des espèces inertes. La concentration des sites catalytiques diminue donc en fonction du temps par suite de ces réactions chimiques parasites. Le formalisme cinétique vu précédemment est applicable.

- Le catalyseur peut également subir une **évolution purement physique** entraînant au fur et à mesure de la durée d'utilisation une **diminution d'activité**. Si l'on fait l'hypothèse que cette désactivation est indépendante des conditions opératoires, on peut tester la loi simple suivante :

$$dk/dt = -ak^b \quad (29)$$

où k est la constante de vitesse de la réaction catalytique considérée.

■ En règle générale, l'évolution de l'activité d'un catalyseur est beaucoup plus lente que la réaction elle-même, de sorte qu'il est possible de découper l'étude de la cinétique de la réaction et l'étude de la désactivation.

Cependant l'activité d'un catalyseur peut également dépendre des conditions opératoires et notamment de la **température**. C'est ainsi que certains catalyseurs portés à une température trop forte finissent par perdre toute activité (§ 4.4). Cette désactivation peut être réversible ou irréversible.

4.3.4 Influence de la viscosité

La vitesse apparente d'une transformation chimique peut être modifiée par les variations de viscosité du milieu réactionnel dues à la réaction chimique. Bien qu'il s'agisse ici d'un effet physique, la cause est d'origine chimique et l'on peut envisager une modélisation par des lois de type LHAV, comme nous allons le montrer sur l'exemple ci-après, tiré de Euzen *et al.* [16].

Considérons la **réaction d'élimination de nickel, de vanadium et de soufre d'une charge pétrolière lourde**. Cette élimination est obtenue par hydrogénation de la charge en présence d'un catalyseur solide. Au cours de la réaction, le catalyseur est désactivé par dépôt de coke et de métaux. Par contre, **la réaction est accélérée par la baisse de viscosité** attribuée à la disparition progressive par craquage de la fraction lourde C_{550+} de la charge. C'est à la loi cinétique correspondante que nous nous intéresserons ici.

La première difficulté résulte de la complexité de la charge. Les auteurs ont donc défini des pseudo-espèces contenant en particulier un seul atome de soufre, de nickel ou de vanadium. Désignons par C_1 l'une de ces pseudo-molécules, par C_2 l'hydrogène et par C_3 la fraction C_{550+} des huiles.

Conformément aux idées énoncées ci-avant, on serait amené à écrire pour la vitesse de disparition d'une molécule C_1 l'expression suivante :

$$r = k c_1^{\omega_1} c_2^{\omega_2} \left[1 + a \left(1 - \frac{c_3}{c_{3,0}} \right)^{\omega_3} \right]$$

Si l'on fait l'hypothèse que le terme accélérateur est très supérieur à 1, on trouve :

$$r = a k c_1^{\omega_1} c_2^{\omega_2} \left(1 - \frac{c_3}{c_{3,0}} \right)^{\omega_3}$$

qui est la relation préconisée par les auteurs.

4.4 Influence de la température sur les constantes de vitesse

Les lois qui viennent d'être énoncées rendent compte de l'influence des concentrations sur les vitesses des réactions conduites à température constante. Deux catégories essentielles de paramètres figurent dans les lois cinétiques : les **ordres** et les **constantes de vitesse**. Ces deux catégories de paramètres sont susceptibles de **varier avec la température**. Deux cas se présentent :

— si les ordres varient avec la température, la loi cinétique testée est inadéquate et doit être rejetée ;

— si les ordres sont pratiquement indépendants de la température, on cherche alors comment les autres paramètres cinétiques (constantes k de vitesse, a d'accélération et b d'inhibition) varient avec la température.

4.4.1 Loi d'Arrhenius

C'est la première loi que l'on doit tester :

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (30)$$

où A est le facteur préexponentiel,

E est l'énergie d'activation.

On peut linéariser la relation d'Arrhenius :

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{R} \lg e \left(\frac{1}{T} \right) \quad (31)$$

avec e base des logarithmes népériens,

et tracer un **diagramme d'Arrhenius**, consistant à porter les variations de $\lg k$ en fonction de $1/T$.

Si ces variations sont linéaires, la réaction obéit à la loi d'Arrhenius et l'on peut ainsi déterminer A et E .

Outre des allures linéaires, les diagrammes d'Arrhenius peuvent présenter différentes formes (figure 5). Bien entendu, dans ces cas, il n'est plus question d'utiliser la loi d'Arrhenius, mais plutôt d'interpréter les résultats. Indiquons quelques pistes.

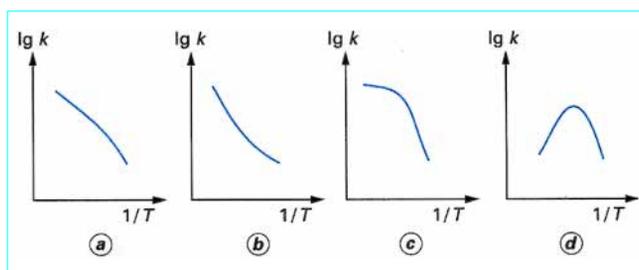


Figure 5 - Écarts à la loi d'Arrhenius

4.4.2 Loi d'Arrhenius-Kooij

Les constantes de vitesse de certaines réactions élémentaires, déterminées expérimentalement sur de larges domaines de température, donnent naissance à une « courbure d'Arrhenius », en ce sens que les variations de $\lg k$ en fonction de $1/T$ ne sont pas linéaires. On peut rendre compte de cette courbure à l'aide de la loi d'Arrhenius-Kooij [courbes (a) et (b) de la figure 5] :

$$k = AT^b \exp(-E/RT) \quad (32)$$

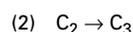
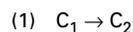
Le **coefficient de Kooij**, b , peut être positif ou négatif.

La théorie des réactions élémentaires conduit également à des relations proches des équations (32). Des exemples seront donnés dans le fascicule [J 1 110].

4.4.3 Changement de réaction déterminante

4.4.3.1 Réactions consécutives

Considérons le schéma réactionnel :

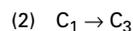
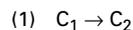


avec $E_1 > E_2$.

La vitesse de formation de C_3 est déterminée à « basse » température par la réaction (1) de « forte » énergie d'activation, et à « haute » température par la réaction (2) de « faible » énergie d'activation [courbe (a) de la figure 5].

4.4.3.2 Réactions en parallèle

Considérons maintenant le mécanisme :



avec $E_1 < E_2$.

La vitesse de disparition de C_1 à « basse » température est proche de celle de la réaction la plus facile qui est la réaction (1) de « faible » énergie d'activation. À « haute » température, c'est l'inverse qui se produit [courbe (b) de la figure 5].

4.4.4 Limitations diffusionnelles

Les processus diffusionnels sont faiblement activés (moins de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). À « basse » température, les processus déterminants sont donc les processus « chimiques » de « forte » énergie d'activation et, à « haute » température, les processus diffusionnels de « faible » énergie d'activation [courbe (c) de la figure 5].

4.4.5 Désactivation du catalyseur

Lorsque la température augmente, les catalyseurs solides, mais surtout les enzymes, peuvent voir leur activité diminuer et finissent même par être détruits. On observe donc un accroissement de la constante de vitesse de type Arrhenius dans la zone de « basse » température, puis une décroissance à partir d'une température critique [courbe (d) de la figure 5].

Tous ces exemples montrent qu'il convient d'être extrêmement prudent dans l'interprétation de diagrammes d'Arrhenius non linéaires.

4.5 Influence de la pression sur les constantes de vitesse

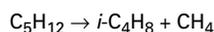
Les constantes de vitesse peuvent varier avec la pression. Ce sujet sera traité dans le fascicule [J 1 110].

4.6 Validation et identification des lois cinétiques expérimentales

Nous illustrerons la démarche en traitant le cas de la **pyrolyse du néopentane** vers 500 °C et 2×10^4 Pa, à partir de résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'un réacteur fermé [5] [6].

4.6.1 Schéma réactionnel

Vers 500 °C, la réaction conduit essentiellement à de l'isobutène et du méthane, selon l'équation :



Il se forme également de petites quantités d'hydrogène, d'éthane, de méthyl-2 butène-1 et des traces d'isobutane, tous produits primaires de la réaction, ainsi que des traces d'autres produits.

La réaction est peu sensible à la nature des parois du réacteur et à leur étendue relative (rapport S_r/V_r). On en conclut qu'il s'agit d'une réaction essentiellement homogène en phase gazeuse.

4.6.2 Loi cinétique

Avant de postuler une loi cinétique, on étudie l'influence cinétique des produits de la réaction. Pour ce faire, on mesure la vitesse de la réaction d'une part pour du néopentane pur et, d'autre part, pour des mélanges de néopentane soit avec le méthane, soit avec l'isobutène. On déduit des mesures que le méthane a un effet cinétique négligeable et l'isobutène un effet inhibiteur marqué (§ 4.6.5).

On est ainsi amené à considérer une loi de type LHAV :

$$\left. \begin{aligned} r &= r_* \Psi / \varphi \\ r_* &= k [\text{C}_5\text{H}_{12}]^\omega \\ \Psi &= 1 + a \frac{[\text{C}_4\text{H}_8]}{[\text{C}_5\text{H}_{12}]} \\ \varphi &= 1 + b \frac{[\text{C}_4\text{H}_8]}{[\text{C}_5\text{H}_{12}]} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Cette loi cinétique, déjà présentée dans le tableau 5 [réaction (6)], a, dans les faits, été déduite d'un mécanisme réactionnel. Mais il est également possible de l'obtenir à partir des lois cinétiques empiriques [25] [26] [27] [28] de l'encadré 2, en choisissant l'expression φ_2 du terme de Langmuir-Hinshelwood et l'expression Ψ_2 du terme d'Arrhenius-Van't Hoff.

4.6.3 Terme de Guldberg et Waage

Si l'on fait réagir du néopentane pur et que l'on détermine la vitesse r_o de la réaction à conversion nulle de néopentane, on déduit des lois (33) l'expression suivante de r_o du fait que $[\text{C}_4\text{H}_8] = 0$:

$$r_o = k [\text{C}_5\text{H}_{12}]_o^\omega$$

On peut linéariser cette loi :

$$\lg r_o = \lg k + \omega \lg [\text{C}_5\text{H}_{12}]_o \quad (34)$$

En tenant compte de la loi des gaz parfaits :

$$[\text{C}_5\text{H}_{12}]_o = \frac{p_{\text{C}_5\text{H}_{12},0}}{RT}$$

On obtient finalement :

$$\lg r_o = \lg k - \omega \lg RT + \omega \lg p_{\text{C}_5\text{H}_{12},0} \quad (35)$$

La figure 6 représente les variations de $\lg r_o$ en fonction de $\lg p_{\text{C}_5\text{H}_{12},0}$ à deux températures. La vitesse r_o a été déduite des mesures de pression partielle des produits formés et s'exprime donc en $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$. On constate que ces variations deviennent linéaires pour une pression supérieure à $1,5 \cdot 10^4$ Pa environ. Les droites en tireté correspondantes ont une pente identique aux deux températures considérées : $\omega = 1,5$. À partir de ces droites, on peut aussi calculer les constantes de vitesse.

Exemple : à 753 K, lorsque $r_o = 2,22 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$, on a :

$$p_{\text{C}_5\text{H}_{12},0} = 2,45 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{d'où } r_o = \frac{2,22 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 753 \text{ K}} \\ = 3,55 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{C}_5\text{H}_{12}]_o = \frac{2,45 \times 10^4}{8,314 \times 753} = 3,92 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

On en déduit la valeur de la constante de vitesse :

$$k = \frac{r_o}{[\text{C}_5\text{H}_{12}]_o^{1,5}} = 4,58 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-0,5} \cdot \text{m}^{1,5} \cdot \text{s}^{-1}$$

4.6.4 Loi d'Arrhenius

L'ordre de réaction ω étant indépendant de la température, on peut tester la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E/RT)$$

$$\text{soit : } \lg k = \lg A - \frac{E \lg e}{RT}$$

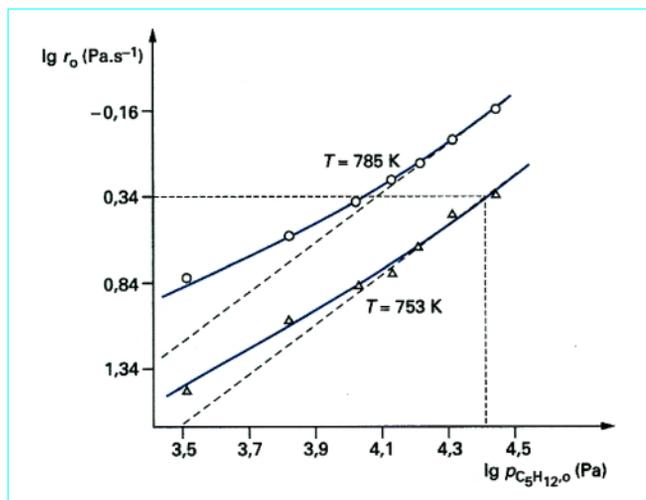


Figure 6 – Pyrolyse du néopentane en réacteur fermé [5] : loi de Guldberg-Waage

L'équation s'écrit :

$$\lg r_0 = 1,5 \lg [C_5H_{12}]_0 + \lg A - \frac{0,4343E}{RT} \quad (36)$$

La figure 7 représente les variations de $\lg r_0$ en fonction de $10^3/T$ pour une valeur constante de la concentration initiale en néopentane :

$$[C_5H_{12}]_0 = 2,04 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

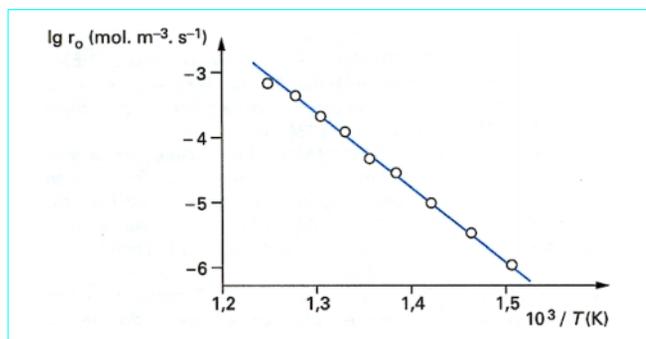


Figure 7 – Pyrolyse du néopentane en réacteur fermé [5] : loi d'Arrhenius

On constate que la loi d'Arrhenius est compatible avec les résultats expérimentaux. On déduit du diagramme :

$$E \approx 2,1 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A \approx 1,2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-0,5} \cdot \text{m}^{1,5} \cdot \text{s}^{-1}$$

4.6.5 Inhibition de la réaction

Désignons par r_0 la vitesse de pyrolyse du néopentane pur à conversion nulle, et par $r_0(C_4H_8)$ celle obtenue pour un mélange néopentane-isobutène, toujours à conversion nulle de néopentane.

Des lois (33) découle la relation :

$$r_0(C_4H_8) = r_0 \frac{1 + a \frac{[C_4H_8]_0}{[C_5H_{12}]_0}}{1 + b \frac{[C_4H_8]_0}{[C_5H_{12}]_0}}$$

soit encore :

$$\frac{r_0}{r_0 - r_0(C_4H_8)} = \frac{b}{b-a} + \frac{1}{b-a} \frac{[C_5H_{12}]_0}{[C_4H_8]_0}$$

La figure 8 montre que cette relation est convenablement vérifiée. On en déduit les valeurs des coefficients a et b :

T(K)	753	785
a	6	7
b	277	102

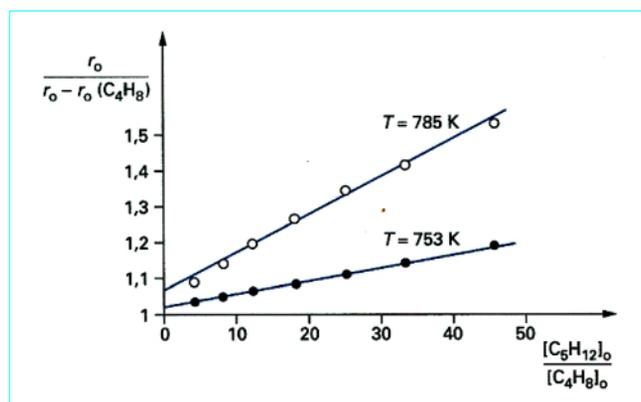


Figure 8 – Inhibition de la pyrolyse du néopentane par l'isobutène [6]

Le fait que le coefficient b soit supérieur à a indique que la réaction est globalement inhibée par l'isobutène. Insistons sur le fait que cette inhibition est très forte : à 753 K, un ajout d'isobutène de 4 % au néopentane divise la vitesse par 2. Il en résulte qu'une loi cinétique du type $r = k'[C_5H_{12}]^{\omega'}$ serait inadaptée : l'ordre ω' varierait avec le taux de conversion.

On observe également que l'inhibition par l'isobutène diminue quand la température augmente. Cela a comme conséquence qu'une loi cinétique de type :

$$r = k'[C_5H_{12}]^{\omega'_1}[C_4H_8]^{\omega'_2}$$

serait également inadéquate, car l'ordre ω'_2 varierait avec la température.

Les remarques ci-dessus montrent clairement la supériorité des lois cinétiques LHAV [équations (25) (26) (27) (28)] de l'encadré 2 sur les lois GW [équation (24), de ce même encadré].

4.6.6 Auto-inhibition de la réaction

Au lieu d'appliquer le traitement précédent à la vitesse initiale de pyrolyse de mélanges néopentane-isobutène, on peut le faire pour la **vitesse courante de pyrolyse de néopentane**, où l'isobutène est

formé par la réaction elle-même. Baronnet *et al.* [6] ont vérifié que les lois (33) s'appliquaient bien également à l'auto-inhibition de la réaction par l'isobutène formé. Mais les valeurs des coefficients a et b déduites des expériences d'auto-inhibition ($a = 3$, $b = 175$ à 753 K) diffèrent sensiblement de celles des expériences d'inhibition ($a = 6$, $b = 277$ à 753 K). Cela montre que le mélange réactionnel n'est pas identique dans les deux catégories d'expériences, soit par la présence d'impuretés contenues dans l'isobutène ajouté, soit par les petites quantités de produits mineurs formés par la réaction.

Rondeau *et al.* [20] ont proposé une loi cinétique empirique de même nature que celle qui vient d'être exposée et qui rend compte de l'ensemble des résultats expérimentaux : vitesse à conversion nulle, influence de la pression sur l'ordre de la réaction par rapport au néopentane, expériences d'inhibition et d'auto-inhibition.

5. Conclusion

Peut-on espérer rendre compte du comportement cinétique de n'importe quel système réactif à l'aide des lois de l'encadré 2 ? Ce

serait présomptueux de le dire, sauf si l'on opère dans un domaine raisonnablement restreint de concentrations et de températures et, par voie de conséquence, de durées de réaction et de taux de conversion.

En effet, de nombreuses réactions, notamment des réactions radicalaires et de catalyse hétérogène, se déroulent selon des mécanismes complexes qui ou bien conduisent à des expressions de vitesse de formes mathématiques différentes de celles des lois de l'encadré 2, ou bien, et c'est le cas le plus fréquent, doivent être traités numériquement car il n'est pas possible d'établir des expressions analytiques des lois cinétiques.

Enfin, outre les phénomènes de cinétique physique et tout particulièrement la diffusion, les vitesses des réactions sont sensibles à la non-idéalité du milieu réactionnel, à la pression, etc.

Il est donc recommandé, chaque fois que cela est possible (théoriquement et pratiquement), de procéder à une réflexion sur le mécanisme de la réaction étudiée. Ces questions seront traitées dans le fascicule [J 1 110].

Cinétique chimique générale

Cinétique expérimentale

par **Guy-Marie CÔME**

Professeur à l'Université Henri-Poincaré – Nancy I
 Directeur de Recherche au Département de Chimie Physique des Réactions,
 associé au Centre National de la Recherche Scientifique, à l'Institut National Polytechnique
 de Lorraine (ENSIC) et à l'Université Henri-Poincaré – Nancy I

Références bibliographiques

- [1] AZAY (P.). – *Modélisation et simulation mécanistiques de réactions radicalaires complexes*. Thèse, Nancy, (1981).
- [2] AZAY (P.) et CÔME (G. M.). – *Temperature gradients in a continuous flow stirred tank reactor*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18, p. 754, (1979).
- [3] AZAY (P.) et CÔME (G. M.). – *Analyse stœchiométrique d'une réaction complexe*. L'Actualité Chimique, p. 33, (1983).
- [4] BAMFORD (C. H.), TIPPER (C. F. H.) et COMPTON (R. G.). – *Comprehensive chemical kinetics*. Elsevier. 33 volumes parus, (1994).
- [5] BARONNET (F.), DZIERZYNSKI (M.), CÔME (G. M.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.). – *The pyrolysis of neopentane at small extents of reaction*. Int. J. Chem. Kin., 3, p. 197, (1971).
- [6] BARONNET (F.), CÔME (G. M.) et NICLAUSE (M.). – *Inhibition et auto-inhibition de la pyrolyse du néopentane par l'isobutène*. J. Chim. Phys., 9, p. 1214, (1974).
- [7] BOUDART (M.). – *Kinetics of chemical processes*. Prentice Hall, (1968).
- [8] BOUDART (M.) et DJEGA-MARIADASSOU (G.). – *Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*. Masson, (1982).
- [9] CHEMKIN. – *Progiciel de simulation des réactions chimiques*. SANDIA National Laboratories Computational Mechanics Department, (1992).
- [10] CHOMIAK (J.). – *Combustion : a study in theory, fact and application*. Gordon and Breach, (1990).
- [11] CHRISTOFFEL (E. G.). – *Laboratory studies of heterogeneous catalytic processes*. Elsevier, (1989).
- [12] CÔME (G. M.). – *Laboratory reactors for pyrolysis reactions*. Pyrolysis : theory and industrial practice, p. 255, (a) Academic Press, (1983).
- [13] CÔME (G. M.). – *The use of computers in the analysis and simulation of complex reactions*. Dans BAMFORD *et al.*, Vol. 24, p. 249, (b) Elsevier, (1983).
- [14] CÔME (G. M.), MULLER (C.), CUNIN (P. Y.) et GRIFFITHS (M.). – *A linear chemical notation*. Comp. & Chem., 8, p. 233, (1984).
- [15] CORNET (D.). – *Catalyse hétérogène*. [J 1 250], Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur, sept. 1992.
- [16] EUZEN (J. P.), TRAMBOUZE (P.) et WAUQUIER (J. P.). – *Méthodologie pour l'extrapolation des procédés chimiques*. Technip, (1993).
- [17] FROMENT (G. F.) et BISCHOFF (K. B.). – *Chemical reactor analysis and design*. Wiley, (1979).
- [18] LEPAGE (J. F.), COSYNS (J.), COURTY (P.), FREUND (E.), FRANCK (J. P.), JACQUIN (Y.), JUGUIN (B.), MARCILLY (C.), MARTINO (G.), MIQUEL (J.), MONTARNAL (R.), SUGIER (A.) et VAN LANDEGHEM (H.). – *Applied heterogeneous catalysis*. Technip, (1987).
- [19] MATRAS (D.) et VILLERMAUX (J.). – *Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides*. Chem. Eng. Sci., 28, p. 129, (1973).
- [20] RONDEAU (J. A.), LARGE (J. F.) et CÔME (G. M.). – *Pyrolysis of 2,2-dimethylpropane in a continuous flow stirred tank reactor*. Industrial and Laboratory Pyrolysis (L. F. Albright et B. L. Crynes, Éd.), ACS Symp. Series, 32, p. 131, (1976).
- [21] SATTERFIELD (C. N.). – *Heterogeneous catalysis in practice*. McGraw-Hill, (1980).
- [22] TORCK (B.). – *Catalyse acido-basique*. [J 1 210], Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur, juin 1991.
- [23] TRAMBOUZE (P.), VAN LANDEGHEM (H.) et WAUQUIER (J. P.). – *Les réacteurs chimiques : conception, calcul, mise en œuvre*. Technip, (1984).
- [24] VILLERMAUX (J.). – *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. 2^e édition, Lavoisier, (1993).
- [25] VILLERMAUX (J.). – *Réacteurs chimiques*. [J 4 010], Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur, sept. (1994).
- [26] ZOULALIAN (A.). – *Transferts de matière et de chaleur au sein de particules interactives poreuses*. I. Cas des catalyseurs. II. Cas des adsorbants. [J 1 300] et [J 1 302], Génie des procédés, Techniques de l'Ingénieur, (1989).