

## 2.1. Définitions

**La cinétique chimique** est la science qui s'occupe d'une façon générale le mécanisme et la vitesse des réactions chimiques. On distingue deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer sur la vitesse : température, pression, Concentrations, présence d'un catalyseur etc.
- Relier la vitesse au mécanisme: une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.

**Facteurs cinétiques** : Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques. Les principaux facteurs sont : la concentration des réactifs, la température du milieu réactionnel, la présence d'autres substances telles que catalyseur, initiateurs...) Nous n'étudierons cette année que les facteurs concentrations et température.

**Mécanisme réactionnel** : décrit la façon dont les divers changements moléculaires, connus ou supposés, se produisent au cours de la réaction.

**Réaction chimique** : Une réaction chimique est un processus de transformation de la matière dans lequel des liaisons des atomes ou des groupements moléculaires des espèces chimiques initiales, appelées réactifs, se dissocient puis se réorganisent pour donner naissance à de nouvelles molécules : les produits de la réaction.

Par convention, la réaction chimique est le plus souvent écrite dans le sens où elle a une chance d'être spontanée, ce qui est de toute façon fonction des conditions de température et de pression ainsi que des quantités initiales en substances.

**Réaction élémentaire** (réaction simple, réaction unique, réaction à stœchiométrie simple ou encore réaction à stœchiométrie unique): se fait en une seule étape.

**Réaction non-élémentaire** (réaction complexe ou encore réaction à stœchiométrie multiples) : se fait par une succession d'étapes élémentaires.

**Les réactions en solutions** : Une solution est un mélange homogène le plus généralement liquide dans lequel un des constituants, le solvant, est très majoritaire et les autres constituants, solutés, sont minoritaires. La concentration d'une solution peut s'exprimer soit :

- en concentrations massique (g/l)
- en concentration molaire ou molarité (mol/l parfois M)

**Les réactions en phase gazeuse :** Dans les réactions en phase gazeuse, on utilise parfois la notion de pression partielle (nombre de mole et pression partielle sont proportionnelles). La pression partielle  $P_i$  d'un composé dans un mélange gaz est la pression qu'il aurait s'il était seul à occuper le volume offert au mélange.

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p_{totale} \quad (2.1)$$

$$p_{totale} = \sum_i p_i \quad (2.2)$$

**Temps de demi-réaction :** On appelle temps de demi-réaction le temps au bout duquel la moitié du réactif est consommé. Il est noté  $t_{1/2}$ .

## 2.2. Aspects énergétiques d'une réaction chimique

Les transformations ayant lieu lors de la réaction chimique entraînent en général, une diminution de l'énergie totale. En effet, dans une molécule ou un cristal, l'«accrochage» des atomes entre eux nécessite de l'énergie, appelée énergie de liaison. Lorsque l'on rompt une liaison, on « casse » la molécule ou le cristal en « éparpillant » ses atomes. Il faut alors fournir de l'énergie. Lorsque les atomes se recombinent, ils libèrent de l'énergie en formant de nouvelles liaisons. À la fin de la réaction, l'énergie stockée dans les liaisons des produits de réaction est plus faible que celle qui était stockée dans les liaisons des réactants.

Au cours de la réaction, il y a un stade où les anciennes liaisons sont rompues et les nouvelles ne sont pas encore créées. C'est un état où l'énergie du système est élevée, un état transitoire qui constitue une véritable barrière à la réaction. L'amorçage de la réaction consiste tout simplement à faire franchir cette barrière énergétique, appelée **énergie d'activation**.

Soit la réaction d'équation bilan :  $R_1 + R_2 \longrightarrow$  Produits, seule une partie des espèces  $R_1$  et  $R_2$  pouvant franchir un seuil d'énergie conduise à la formation des produits : ce seuil (ou barrière) d'énergie est appelé **énergie d'activation** et se note  $E_a$  (en kJ/mol).

**ARRHENIUS** acquit la conviction qu'une réaction chimique a besoin d'un "amorçage". Il faut une certaine quantité d'énergie pour "préparer" les réactifs à réagir. En particulier, il faut qu'ils entrent en collision avec une bonne orientation et que la collision permette un affaiblissement des liaisons chimiques qui doivent se rompre pour former les produits.

Il a en conséquence proposé une loi qui contient deux paramètres indépendants de la température :

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.3)$$

$k$  : Constante de vitesse de la réaction est une fonction croissante de la température ;  
 $E_a$  : représente l'énergie d'activation (>0) en kJ/mol. C'est la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour se transformer en produits.  $E_a$  est une caractéristique d'une réaction quelle que soit la température à laquelle se fait la réaction ;

$K_0$  : Constante de même dimension que  $k$  appelée facteur préexponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence ;

$R$  : Est la constante des gaz parfait :  $8.314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ ;

$T$  : Est la température absolue en kelvin(K).

La loi d'ARRHENIUS est souvent exprimée sous sa forme logarithmique :

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2.4)$$

On admettra que pour un certain domaine de température, l'énergie d'activation est constante, lorsque la température augmente, la constante vitesse augmente ( $E_a > 0$ ) donc la vitesse de réaction augmente.

La loi d'ARRHENIUS met en évidence la grande sensibilité de la constante de vitesse à la température ; ceci justifie la conservation des aliments par le froid et l'utilisation d'un thermostat pour les mesures de cinétique.

Si l'on considère une réaction s'effectuant à la température  $T$  et à pression constante; ce qui est le lot des réactions effectuées à l'air libre sous la pression atmosphérique, on mesure l'énergie du système réactionnel par la fonction enthalpie  $H$ . La différence d'enthalpie associée à l'équation de réaction, appelée enthalpie de réaction  $\Delta_r H$ , permet de déterminer la variation de l'énergie du système après réaction. Elle s'exprime le plus souvent par un transfert thermique avec le milieu extérieur.

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur  $Q$ , de travail mécanique de la pression extérieur  $W$  ou autre  $W'$  (électrique/ exemple).

**La chaleur (énergie thermique) :** Un système en évolution chimique peut (ou non) échanger de la chaleur avec l'extérieur. La quantité de la chaleur due à la réaction est écrite sous la forme:

$$Q(t) = V(t) \sum_{j=1}^{NR} r_j \Delta H_j \quad (2.5)$$

$\Delta H_j$  : L'enthalpie de la réaction  $j$ ;  $V(t)$  : Le volume du mélange réactionnel.

Selon l'enthalpie  $\Delta H_j$  on peut distinguer trois types de réactions :

- Réaction endothermique : le système absorbe la chaleur du milieu ( $\Delta H > 0$ ).
- Réaction exothermique : le système dégage la chaleur au milieu ( $\Delta H < 0$ ).
- Réaction athermique : l'énergie ne varie pas, la chaleur de réaction est nulle ( $\Delta H \approx 0$ ).

### **Effets physiques de la chaleur**

- Un apport de chaleur se traduit par un échauffement (élévation de température) ou un changement d'état physique : fusion, vaporisation, sublimation.
- Une soustraction de chaleur se traduit par un refroidissement (abaissement de température) ou changement d'état physique : solidification, liquéfaction, condensation.

### **2.3. Le mode d'activation des réactions chimiques**

La vitesse de réaction dépend de :

- La concentration des réactifs: une plus grande concentration augmente la possibilité de collision entre les molécules et ainsi augmente la vitesse de réaction.
- La surface disponible pour le contact entre les molécules spécialement du solide dans les systèmes hétérogènes. Une plus grande surface produit une plus grande vitesse de réaction.
- La pression, qui en augmentant, diminue le volume et donc la distance entre les molécules. Cela augmente la fréquence des collisions des molécules.
- L'énergie d'activation qui est définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour que la réaction débute et s'entretienne spontanément.
- La température qui en s'élevant active la réaction augmentant l'énergie des molécules et créant plus de collisions par unité de temps L'absence ou la présence d'un catalyseur qui modifie le mécanisme de la réaction qui, à son tour, augmente la vitesse de la réaction abaissant l'énergie d'activation nécessaire. Un catalyseur n'est pas détruit durant la réaction.

- Pour certaines réactions, la présence de radiations électromagnétiques, spécialement les radiations ultraviolettes, sont nécessaires pour briser des liaisons pour commencer la réaction.

Pour amorcer une transformation chimique on dispose de moyens variés dont les plus importants sont :

- L'élévation de la température.
- La mise en œuvre de catalyseur, d'inhibiteur.
- L'utilisation de source d'énergie extérieure (rayonnement UV, arc électrique, ultrasons, etc.).

Le mode d'action de ces moyens d'amorçage relève plusieurs processus utilisés séparément ou conjointement :

- Accroissement de l'énergie interne des molécules jusqu'au seuil de réaction (apport d'énergie chimique, électrique, ou de rayonnement).
- Abaissement de la barrière énergétique de la réaction (rôle des catalyseurs).
- Ensemencement en espèces étrangères au processus, agissant par entraînement (rôle des inhibiteurs).

#### **2.4. Les relations stœchiométriques (la Stœchiométrie)**

La **Stœchiométrie** décrit les proportions selon lesquels les constituants actifs (réactifs et produits) réagissent les uns sur les autres au cours d'une réaction chimique. Elle se traduit par l'écriture d'équations de réactions chimiques (relations stœchiométriques) qui indiquent combien de moles de réactifs disparaissent lorsqu'un nombre donné de moles de produits est formé. Ces équations ne traduisent donc en principe que des bilans de matière et non pas des mécanismes réactionnels.

D'une manière générale, on écrira une relation stœchiométrique d'un constituant actif  $A_i$  selon la réaction sous formes:

- a. Réaction simple :** Une transformation chimique est dite à stœchiométrie simple lorsqu'elle peut être selon une équation (réaction) de la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (2.6)$$

$A_i$  étant les constituants actifs de la réaction ;  $\nu_i$  est le **coefficient stœchiométrique algébrique** (adimensionnel, entier ou fractionnaire, positifs pour les produits, négatifs pour les réactifs et nul pour un inerte).

**b. Réaction complexe :** La transformation est décrite par un ensemble d'équations de réactions chimiques simultanées, repérées par l'indice  $j$ . Chaque constituant  $A_{ij}$  peut, éventuellement, figurer dans plusieurs réactions, tantôt comme réactif, tantôt comme produit. Ce système de réactions est noté:

$$\sum_{j=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NC} \nu_{ij} A_{ij} = 0 \quad (2.7)$$

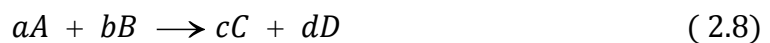
NC : nombre des constituants, NR : nombre de réactions,  $\nu_{ij}$  est le coefficient stoechiométrique algébrique du constituant  $A_i$  dans la réaction du rang  $j$ .

### 2.5. La vitesse et l'ordre de la réaction

La vitesse d'une réaction chimique mesure le débit spécifique de transformation chimique, elle correspond à la quantité de matière transformée par unité de temps et par unité d'une extensité qui dépend du problème traité : volume, masse, surface, etc. Elle s'exprime en:  $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$  ;  $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  ;  $\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ .

La vitesse de la (des) réaction(s) ayant lieu dans le réacteur vont conditionner la taille, forme ... donc le calcul d'un réacteur – le dimensionnement – ne peut être dissocié de la cinétique de la (des) réaction(s) impliquée(s). Elle est notée par la lettre  $r$  (comme *rate of reaction*) le nombre de moles transformées par unité de volume de mélange réactionnel et de temps, elle est définie soit par rapport à la disparition d'un réactif, soit par rapport à l'apparition d'un produit.

Dans le cas d'une réaction homogène du type :



La vitesse de la réaction se définit par :

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d(n_A)}{V dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(n_B)}{V dt} = \frac{1}{c} \frac{d(n_C)}{V dt} = \frac{1}{d} \frac{d(n_D)}{V dt} \quad (2.9)$$

Donc :

$$r = \frac{d(n_i)}{\nu_i V dt} \quad (2.10)$$

Si on introduit le **degré d'avancement de la réaction**  $\xi$ , la vitesse se définit par :

$$r = \frac{d\xi}{V dt} \quad (2.11)$$

Elle dépend de son chemin ou mécanisme réactionnel. Du point de vue phénoménologique, elle dépend des grandeurs suivantes:

- Des concentrations (des réactifs, mais parfois aussi des produits).
- De la température.
- De la présence d'un catalyseur ou d'un inhibiteur.

Une loi de vitesse ne peut s'écrire théoriquement que si l'on connaît toutes les étapes du mécanisme réactionnel. Ce n'est généralement pas le cas. Mais, cette loi peut être déterminée expérimentalement.

Pour la réaction (2.13) une loi de vitesse peut prendre souvent la forme :

$$V = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \quad (2.12)$$

Où  $k$  est la constante de vitesse et les coefficients  $\alpha, \beta$  sont les ordres partiels de réaction par rapport aux réactifs A, B. L'ordre de réaction est la somme des ordres partiels.

$$\text{L'ordre de réaction} \quad n = \alpha + \beta \quad (2.13)$$

$$\text{L'ordre de molécularité} \quad N = \alpha + \beta \quad (2.14)$$

Si  $N = n$ , la réaction est dite réaction élémentaire

On peut écrire l'équation de la vitesse sous la forme :

$$r_j = k_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) f_j \quad (2.15)$$

$$\text{Avec} \quad f_j = \prod_{i=1}^{NC} C_{ij}^{a_{ij}} \quad (2.16)$$

$k_j$  est la **constante de vitesse**, fonction unique de la température,  $f_j$  est l'équation de la concentration.  $C_{ij}$  est la concentration de  $A_{ij}$ ,  $T$  est la température interne du réacteur, et  $a_{ij}$  est l'ordre **partiel** et  $\sum a_{ij}$  est l'**ordre global** de la  $j$  ème réaction.

Pour une réaction en phase gazeuse en change  $C_{ij}$  par  $p_i$ , (la pression partielle de  $i$ )

### **La vitesse de transformation d'un réactif :**

La vitesse de transformation chimique de  $i$  sera :

$$R_i = \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} r_j \quad (2.17)$$

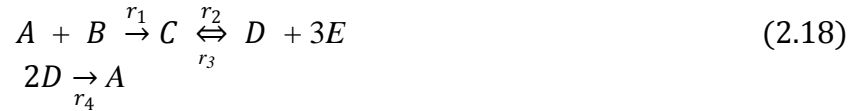
$r_j$  vitesse de la réaction  $j$

$R_i$  vitesse de transformation du composé  $i$

$\nu_{ij}$  Coefficient stœchiométrique de  $i$  dans la réaction  $j$ .

Contrairement à  $r_j$  qui est toujours positive,  $R_i$  peut être positive ou négative.

**Exemples** Les réactions suivantes ont lieu dans un réacteur monophasé homogène. Déterminer théoriquement la vitesse de transformation chimique de tous les composés



$$R_A = -r_1 + r_4$$

$$R_B = -r_1$$

$$R_C = r_1 - r_2 + r_3$$

$$R_D = r_2 - r_3 - 2r_4$$

$$R_E = 3r_2 - 3r_3$$

## 2.6. Paramètres d'avancement d'une réaction chimique à stœchiométrie unique

L'avancement de la réaction peut être représenté par plusieurs paramètres.

### 2.6.1. Variable chimique (ou degré d'avancement) $\xi$

L'évolution du mélange soit relié au nombre de moles  $n_{i0}$  dans l'état de référence :

$$n_i = n_{i0} + v_i \xi \quad \text{pour un système fermé} \quad (2.19)$$

$$F_i = F_{i0} + v_i \xi \quad \text{pour un système ouvert} \quad (2.20)$$

$F$  : un flux molaire (mole/s), le « 0 » indique l'état de référence du système : état du système pour lequel  $T$ ,  $P$ ,  $V$ , ...  $n_i$  sont tous connus. Il s'agit en général de l'instant initial ( $t=0$ ) en système fermé ou de l'entrée du réacteur en système ouvert.

Par dérivation du (2.19), on obtient :

$$\frac{dn_i}{v_i dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (2.21)$$

L'avantage de cet avancement  $\xi$  est qu'il n'est **pas associé** à un **constituant quelconque** mais plutôt à la réaction elle-même. Cet avancement de réaction a les propriétés suivantes :

- il est fonction du temps car la réaction se déroule au cours du temps,
- c'est une variable extensive exprimée en nombre de moles,
- c'est une variable continue, elle passe d'une valeur au temps  $t = 0$  à une valeur limite correspondant à la fin de la réaction,



### 2.6.2. Avancement normalisé X

L'inconvénient de  $\xi$ , est qu'elle a une dimension qui dépend de la quantité initiale de réactifs. Suivant les cas, il est commode de *normer*  $\xi$  de différentes manières.

Par le nombre initial de moles de constituants actifs dans l'état de référence: on définit ainsi un avancement normalisé (Elle s'appelle aussi avancement généralisé ou avancement de la réaction).

$$X = \xi/n_0 \quad (2.22)$$

$$\text{tel que : } n_i = n_{i0} + \nu_i n_0 X \quad (2.23)$$

$$\text{avec : } n_0 = \sum n_{i0} \quad (2.24)$$

On obtient des équations très symétriques. L'avancement normalisé X est un nombre sans dimension (généralement compris entre 0 et 1) qui n'est attaché à aucun constituant particulier. Cette notation est conseillée lorsque l'on traite des problèmes avec de nombreux constituants. De plus, elle se généralise facilement au cas de la stœchiométrie multiple.

En se rapportant éventuellement à une autre norme, par exemple la masse totale de la phase réactionnelle  $m$  :

$$n_i = n_{i0} - \nu_i m X' \quad (2.25)$$

$X'$  se trouve ici avoir une dimension (mol par unité de masse).

Le choix des normes est laissé à l'utilisateur en fonction de la commodité et de la nature du problème. Toutes ces mesures de l'avancement sont évidemment proportionnelles :

$$\xi = n_0 X = m X' \quad (2.26)$$

**Pour un système ouvert en régime permanent:** Étant donné qu'il ne s'accumule pas de matière dans le système, les contraintes stœchiométriques s'appliquent aux débits molaires des constituants à l'entrée (indice  $E$ ) et à la sortie (indice  $S$ ). Partant d'un état de référence en amont, on peut écrire en tout point de l'écoulement permanent.

$$F_i = F_{i0} + \nu_i F_0 X \quad (2.27)$$

En particulier, si à l'entrée du réacteur  $X = X_E$  et à la sortie  $X = X_S$  :

$$F_{iS} = F_{iE} + v_{i0} (X_S - X_E) \quad (2.28)$$

$$\text{avec } F_0 = \sum F_{i0} \text{ (état de référence)} \quad (2.29)$$

**Remarque :** Dans le cas du Système ouvert en régime transitoire, on ne peut plus relier les débits d'entrée et de sortie des divers constituants au moyen d'un paramètre d'avancement. En effet, l'écart entre les deux débits peut être attribué, a priori, à deux causes indépendantes : la consommation/production par la réaction chimique et l'accumulation de matière dans le réacteur. Il n'y a donc pas de contrainte stœchiométrique obligatoire entre les valeurs de ces écarts. Sauf exception, où l'on peut effectivement suivre par la pensée l'évolution d'une masse donnée de matière, il est donc impossible de recourir ici à la notion d'avancement et les bilans de matière doivent être écrits pour chaque constituant.

### 2.6.3. Avancement limite $X_L$

Dans le cas d'une seule réaction, il existe en général un constituant en moindres proportions stœchiométriques qui est appelé le réactif limitant. Il est désigné par L. Ce réactif limitant limite la valeur maximale de l'avancement noté par  $X_L$  ou  $X_{max}$ , car s'il est totalement consommé, il vient :

$$0 = n_{L0} + v_L n_0 X_L \quad (2.30)$$

De même pour la variable d'avancement on aura un maximum  $\xi_{max}$  :

$$0 = n_{L0} + v_L \xi_{max} \quad (2.31)$$

$$\text{et il vient : } \xi_{max} = \frac{n_{L0}}{-v_L} \quad (2.32)$$

Il est clair ou il doit l'être, que cet avancement maximum est supérieur à l'avancement à l'équilibre qui reste la limite. Au mieux l'avancement maximum peut approcher l'avancement à l'équilibre lorsque la réaction est rapide et considérée comme complète.

Un réactif est considéré comme limitant, c'est généralement le plus cher ou le plus difficile à obtenir ou à récupérer ou encore le moins réactif. Les autres sont alors utilisés en excès pour favoriser la réaction avec ce réactif, probablement pour accroître la vitesse de cette réaction, voire aussi contrôler la stabilité thermique du

système. Le choix du réactif limitant n'est pas toujours évident et il reste à discuter dans chaque cas.

#### 2.6.4. Conversion fractionnaire $f$

Une autre variable stœchiométrique pour décrire la réaction peut se définir sur base de cet avancement maximum, à savoir la **conversion fractionnaire**, qui est définie par la formule :

$$f = \xi / \xi_{max} \quad (2.33)$$

Cette variable a les propriétés suivantes :

- elle varie avec le temps,
- elle est intensive,
- elle est adimensionnelle,
- elle varie de 0 à 1 maximum,
- elle est généralement liée au réactif limitant.

Par conséquent, le bilan matériel sur le réactif limitant peut aussi s'écrire :

$$n_L = n_{L0} (1 - f) \quad (2.34)$$

En fonction de cette conversion, les bilans des autres substances s'écriront :

$$n_i = n_{L0} \frac{v_i}{v_L} \left( \frac{n_{i0}}{n_{L0}} \frac{v_L}{v_i} - f \right) \quad (2.35)$$

#### 2.6.5. Taux de conversion $x_i$

En se rapportant à un constituant-clé : il est fréquent, dans la pratique, que l'un des constituants  $i$  joue un rôle particulier, par exemple s'il s'agit d'un réactif cher dont on désire suivre le taux de conversion  $x_i$ . On choisit alors ce taux de conversion comme mesure de l'avancement.

$$x_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (2.36)$$

$$\text{d'où: } n_i = n_{i0}(1 - x_i) \quad (2.37)$$

$$\text{Pour un système ouvert: } F_i = \frac{F_{i0} - F_i}{F_{i0}} \quad (2.38)$$

#### 2.7. Avancement d'une réaction chimique à stœchiométrie multiple

Nous écrivons, par définition de l'avancement  $\xi_j$  :

$$dn_{ij} = v_{ij} d\xi_j \quad (2.39)$$

Au total, toutes les réactions ayant lieu simultanément :

$$dn_i = \sum dn_{ij} = \sum v_{ij} d\xi_j \quad (2.40)$$

Et, pour une transformation finie, en se rapportant toujours à un état de référence :

$$n_i = n_{i0} + \sum v_{ij} \xi_j \quad (2.41)$$

Il est possible de normer les  $\xi_j$  pour les rendre adimensionnels. Par exemple, on peut introduire les composantes  $X_j$  de l'avancement normalisé  $X_j = \xi_j / n_0$ , où l'on a toujours  $n_0 = \sum n_{i0}$ .

Pour à un système ouvert en régime permanent :

$$F_i = F_{i0} + \sum v_{ij} \xi_j \quad (2.42)$$

$$F_i = F_{i0} + F_0 \sum v_{ij} X_j \quad (2.43)$$

$$F_{iS} = F_{iE} + F_0 \sum v_{ij} (X_{jS} - X_{jE}) \quad (2.44)$$

## 2.8. Volume réactionnel. Débit volumique.

### 2.8.1. Phase gazeuse fermée

On cherche à exprimer le volume à un instant  $t$  en fonction du volume dans les conditions de référence  $V_0$ .

$$PV = nRT \quad (2.45)$$

$$\text{avec } PV = (n_l + \sum n_i)RT = (n_l + \sum (n_{i0} + v_i n_0 X))RT$$

$$\begin{aligned} &= \left( n_l + \sum n_{i0} + \sum (v_i n_0 X) \right) RT \\ &= \left( n_l + n_0 + n_0 X \sum v_i \right) RT \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\text{d'où } V = \frac{RT}{P} (n_l + n_0 + n_0 X \sum v_i) \quad (2.47)$$

en posant  $\sum v_i = \Delta v$ , la somme des coefficients stœchiométriques algébriques, ou bien la différence entre les coefficient stœchiométrique de produits et celles de réactifs :

$$V = \frac{RT}{P} [n_I + n_0(1 + n_0 X \Delta v)] \quad (2.48)$$

d'autre part  $PV_0 = (n_0 + n_I)RT_0 \quad (2.49)$

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} (n_I + n_0) \quad (2.50)$$

par conséquent  $V = \beta V_0(1 + \alpha X) \quad (2.51)$

d'où

$$\alpha = \frac{\Delta v}{1 + \frac{n_I}{n_0}} \quad \text{facteur d'expansion (dilatation) chimique} \quad (2.52)$$

$$\beta = \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P} \quad \text{facteur d'expansion (dilatation) physique} \quad (2.53)$$

On voit donc que le volume va varier si  $P$  ou  $T$  varie par rapport aux  $P_0$  et  $T_0$  de telle sorte que  $\beta \neq 1$  (c'est la dilatation physique), ou si  $\Delta v$  est non nul ( $\alpha \neq 0$ ) (c'est la dilatation chimique).

Connaissant les variations de  $n_i$  et de  $V$  avec  $X$ , on peut calculer  $C_i$  en fonction de  $X$  :

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + v_i n_0 X}{V_0(1 + \alpha X)\beta} = \frac{C_{i0} + v_i C_0 X}{(1 + \alpha X)\beta} \quad \text{Actif} \quad (2.54)$$

$$C_I = \frac{n_I}{V} = \frac{n_I}{V_0(1 + \alpha X)\beta} = \frac{C_{I0}}{(1 + \alpha X)\beta} \quad \text{Inertes} \quad (2.55)$$

Considérons une transformation à stœchiométrie multiple :

$$V = \beta V_0 (1 + \sum \alpha_j X_j) \quad (2.56)$$

où  $\alpha_j$  est le facteur de dilatation chimique de la réaction  $j$  :

$$\alpha_j = \frac{\sum_j v_{ij}}{1 + I} = \frac{\Delta v_i}{1 + I} \quad (2.57)$$

$$C_i = C_0 \frac{y_{i0} + \sum_j v_{ij} X_j}{\beta (1 + \sum_j \alpha_j X_j)} \quad (2.58)$$

pressions partielles (les facteurs multiplicatifs de  $p$  sont les titres molaires vrais  $x_i$  et  $x_I$  :

$$P_i = \frac{P}{1+I} \frac{y_{i0} + \sum_j v_{ij} X_j}{1 + \sum_j \alpha_j X_j} \quad (2.59)$$

$$P_I = P = \frac{I}{(1+I) \left(1 + \sum_j \alpha_j X_j\right)} \quad (2.60)$$

Remarquons aussi que  $p_j$  et  $C_j$  sont liées simplement par l'équation des gaz parfaits :

$$p_i = C_i RT \quad (2.61)$$

d'où les pressions partielles  $p_i = p x_i$  et les concentrations :

$$C_i = p_i / (RT) = x_i [p / (RT)] \quad (2.62)$$

### **2.8.2. Phase gazeuse en écoulement permanent**

Le débit volumique  $q$  varie de point en point selon :

$$q = \beta q_0 (1 + \alpha X) \quad (2.63)$$

pour une réaction simple :  $q = \beta q_0 (1 + \sum \alpha_j X_j)$  (2.64)

### **2.8.3. Phase liquide ou phase condensée**

Lorsqu'on peut négliger les variations de densité de la phase en cours de réaction sous l'influence des variations de pression, de température, ou de composition chimique, le volume  $V$  (ou le débit volumique  $q$ ) reste.

$$C = C_0 + v_i C_0 X \quad (2.65)$$

$$C_i = C_{i0} + C_0 \sum v_{ij} X_j \quad (2.66)$$

$$C_i = C_{i0} + C_{i0} x_i \quad (2.67)$$

Si l'on veut néanmoins tenir compte des variations de densité dans un calcul précis, on peut continuer à utiliser les relations (2.54) ou (2.58), mais  $\beta$  et les  $\alpha_j$  n'ont plus la même signification.  $\beta$  renferme les facteurs physiques de compressibilité et de dilatation et  $\alpha_j$  fait intervenir les volumes molaires :

$$\alpha_j = C_0 \sum v_{ij} V_{i0} \quad (2.64)$$

où les  $V_{i0}$  sont les volumes molaires dans l'état de référence (cela suppose les solutions idéales).