

# Cinétique chimique

Vitesse volumique de réaction

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Loi de vitesse

$$r = k \prod_i c_i^{p_i}$$

Comment déterminer les ordres partiels?

Acte élémentaire

- taille moléculaire  $\leq 3$
- pas de réarrangement  $\leq 4$
- coeffs stoechis entiers

Ordres partiels:

- réactif  $\Rightarrow$  coeff stoechis
- produit  $\Rightarrow 0$

Conditions initiales stoechiométriques:  
On lie toutes les  $c_i$  sauf une

$$\frac{n_1}{n_2} = \left( \frac{c_{i,1}^0}{c_{i,2}^0} \right)^p$$

Cas général

Dégénérescence de l'ordre:

Tous les réactifs en exès sauf un  
 $r = k_{app} c_i^{p_i}$  avec  $k_{app} = k \prod_{j \neq i} c_j^{p_j}$

Un seul réactif

Temps de demi-réaction:

- Ordre 0:  $\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k}$
- Ordre 1:  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
- Ordre 2:  $\tau_{1/2} = \frac{1}{k c_0}$

Méthode intégrale:

On suppose un ordre et on compare aux données!

Méthode différentielle:

$$\ln r = \ln k + p \ln c$$

Variation de  $k$  avec  $T$ ?

Loi d'Arrhénius

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \leftarrow \begin{matrix} 10-100 \\ \text{kJ.mol}^{-1} \end{matrix}$$

Processés industriels continus

RPAC

Bilan de matière:

$$dM_A = dM_{A,e} - dM_{A,d} + dM_{A,r}$$

$$dM_{A,e} = Q_e c_{A,e} dt$$

$$dM_{A,d} = Q_d c_{A,d} dt$$

$$dM_{A,r} = V_A r dt$$

Débit molaire

$$F_A = Q c_A$$

Temps de passage:

$$\tau_{RPAC} = \frac{V}{Q_e} = \frac{c_{A,e} X_{A,d}}{r}$$

Taux de conversion:

$$(1 - X_{A,d}) F_{A,e} = F_{A,d}$$

RP

Bilan de matière:

$$d^2 M_A = dM_A(y) - dM_A(y+dy) + dM_A$$

Temps de passage:

$$\tau_{RP} = \frac{V}{Q_e} = \int_0^{X_{A,d}} \frac{c_{A,d} dX_A}{r}$$