

Définition générale et mesure de la vitesse d'une réaction chimique

par G. SCACCHI et D. SCHWEICH,
Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques
1, rue Grandville, 54000 Nancy.

Résumé.

On montre d'abord que la classique « définition » de la vitesse $v = d(\text{concentration})/dt$ est inadaptée puisqu'elle ne permet pas de traiter le cas des réacteurs ouverts, très fréquemment utilisés dans l'industrie et la recherche. On propose donc une définition plus générale, applicable dans tous les cas, et on traite en détail son application à trois réacteurs idéaux (modèles) : le réacteur fermé, le réacteur ouvert parfaitement agité, et le réacteur piston. On compare leurs performances respectives et on signale, sur un exemple, les difficultés sur lesquelles un enseignant doit, à notre avis, insister.

1. INTRODUCTION.

Proposer une définition de la vitesse de réaction chimique plus générale que celle donnée dans la plupart des ouvrages de cinétique nous paraît indispensable pour deux raisons :

- * l'importance industrielle des *réacteurs ouverts* qui fonctionnent en continu n'est pas à démontrer. Le calcul des dimensions de ces réacteurs nécessite, comme nous le verrons, une approche différente de celle utilisée pour les réacteurs fermés ;
- * sur le *plan théorique*, aussi bien pour la compréhension des phénomènes étudiés que pour des questions de présentation pédagogique, il est nécessaire de disposer d'une définition générale de la vitesse de réaction, la « définition » classique en dC/dt n'étant plus qu'un cas particulier, celui du *réacteur fermé à composition uniforme et volume constant*, hypothèses qui n'apparaissent que rarement dans la « définition ».

2. LA DEFINITION DE LA VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE N'EST PAS dC/dt !

Il y a diverses manières de définir une vitesse de réaction. La plus couramment utilisée dans les ouvrages de cinétique et de thermodynamique fait intervenir l'avancement de DE DONDER. Elle est généralement présentée de la façon suivante :

Considérons la réaction :

$$(1) \quad \sum_i \nu_i A_i = 0$$

où A_i est une espèce réactive affectée du coefficient stoechiométrique ν_i , positif si c'est un produit et négatif si c'est un réactif. Pendant le temps dt , dn_i moles de A_i réagissent. La relation (1) impose :

$$(2) \quad \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} \equiv d\xi.$$

La variable ξ , définie par (2), est appelée avancement de la réaction de DE DONDER. On définit alors la vitesse de la réaction, v_r , comme la dérivée de cet avancement par rapport au temps :

$$(3) \quad v_r \equiv \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad \forall i$$

Généralement, on préfère rapporter cette vitesse à une unité d'extensité, le volume pour les réactions homogènes, l'aire d'interface réactive pour les réactions hétérogènes. Par exemple, pour une réaction homogène, la *vitesse spécifique* v , rapportée à l'unité de volume est définie par :

$$(4) \quad v \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V\nu_i} \frac{dn_i}{dt}.$$

Dans le cas, fréquent, où le volume du réacteur est constant, on obtient :

$$(5) \quad v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

C_i étant la concentration du constituant i . La relation (5) est la « définition » classique de la vitesse telle qu'on la trouve dans la plupart des ouvrages de cinétique.

Montrons maintenant que les relations (4) ou (5) ne constituent pas une bonne définition, au sens propre de ce mot. Pour cela, considérons un réacteur *ouvert* fonctionnant *en régime permanent* : des réactifs entrent et des produits sortent à *débit et concentrations rigoureusement indépendants du temps*. Un exemple de tel réacteur est fourni par une chaudière à fuel dont le réglage est imposé une fois pour toutes. Dans ce réacteur, il y a une réaction chimique qui se déroule à une vitesse non nulle bien que toute dérivée par rapport au temps soit identiquement nulle. Les « définitions » (4) ou (5) ne conviennent plus car elles ne sont valables que dans un réacteur fermé, à composition uniforme [et volume constant pour (5)]. Une définition plus générale de la vitesse de réaction est donc nécessaire. Nous commencerons par la cerner au moyen d'une analogie très simple qui consiste à étudier différentes manières de chauffer de l'eau au moyen d'une résistance électrique R parcourue par un courant électrique d'intensité I .

1) La casserole :

On chauffe un volume V d'eau dans une casserole et l'on suit la température T au moyen d'un thermomètre (fig. 1 a). En négli-

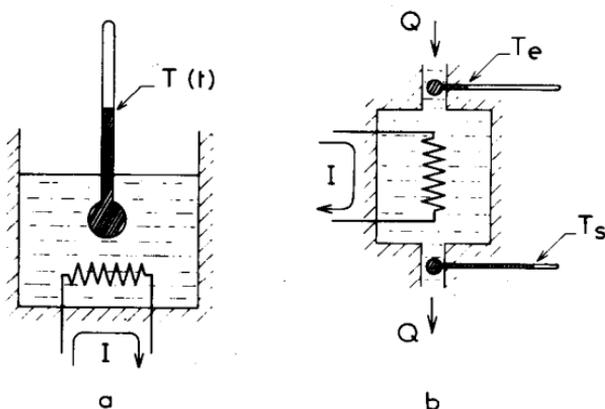


Fig. 1

geant les pertes thermiques, les capacités calorifiques de la casserole et de la résistance, la loi d'échauffement de l'eau vérifie :

$$(6) \quad \frac{d}{dt} (V C_p T) = RI^2.$$

En identifiant formellement (6) et la « définition » (3) de la vitesse, on est naturellement amené à poser que RI^2 , puissance électrique consommée, est la *vitesse de chauffage* de l'eau.

2) Le chauffe-eau :

On s'intéresse cette fois à un chauffe-eau en régime permanent : le débit d'eau Q , les températures d'entrée et de sortie T_e et T_s , sont indépendantes du temps (fig. 1 b). En négligeant toujours les pertes thermiques et les capacités calorifiques du chauffe-eau et de la résistance, on a maintenant :

$$(7) \quad Q C_p (T_s - T_e) = RI^2.$$

Dans les relations (6) et (7), la puissance électrique RI^2 traduit toujours le *même phénomène physique* et doit donc porter *toujours le même nom* qui a été fixé lors de l'étude de la casserole. C'est la *vitesse de chauffage* qui est reliée de manières diverses [relations (6) ou (7)] aux paramètres descriptifs de l'état de l'eau (T, T_e, T_s). On voit bien que (6), comme (7) d'ailleurs, *ne constituent pas des définitions* de la vitesse, mais ne sont que des *relations traduisant des mises en œuvre diverses* du chauffage électrique, la puissance RI^2 ayant une réalité intrinsèque, indépendante de ces mises en œuvre. Le lecteur aura peut-être quelque réticence à utiliser le terme de vitesse pour qualifier RI^2 dans l'équation (7) puisqu'aucune dérivée par rapport au temps n'apparaît.

Ceci provient d'un conditionnement psychologique hérité de la mécanique : la vitesse d'un mobile étant la dérivée de sa position par rapport au temps, il *paraît* « évident » que tout ce qui porte le nom de vitesse soit le résultat d'une telle dérivation.

Nous allons voir que la définition d'une vitesse de réaction chimique est semblable à celle de la vitesse de chauffage, ce qui montre que le choix du mot vitesse, imposée par la tradition, n'est pas le plus judicieux et, en tout cas, est à l'origine d'interprétations erronées de cette notion fondamentale de la cinétique chimique.

3. UNE DEFINITION GENERALE DE LA VITESSE DE REACTION.

Lorsque l'on met en œuvre une réaction chimique dans un réacteur, la composition par rapport à un constituant A_i peut varier pour quatre raisons :

- * Il existe un flux, ou débit, molaire F_{i_0} (mole. temps⁻¹) de A_i entrant dans le réacteur.
- * Parallèlement, un flux molaire F_i en sort.
- * Il existe également un *débit d'accumulation* $\frac{dn_i}{dt}$ (n_i étant le nombre de moles de i à l'instant t , dans le réacteur).
- * Enfin, il y a un *débit de transformation chimique* de A_i dû à la réaction. Nous le noterons D_i (mole. temps⁻¹).

Ces quatre termes sont liés par l'équation de *bilan de matière instantané* :

$$(8) \quad F_{i_0} + D_i = F_i + \frac{dn_i}{dt}$$

La mesure des flux F_{i_0} et F_i et celle de dn_i/dt permet, au moyen de l'équation *générale* (8), de déterminer les termes D_i qui pourraient être pris pour mesurer la vitesse de la réaction chimique. Malheureusement, ils ont le défaut de dépendre du constituant et de l'étendue dans l'espace du milieu réactionnel. Pour éviter ces difficultés, on remarque d'abord que :

$$(9) \quad \frac{D_1}{v_1} = \frac{D_2}{v_2} = \dots = \frac{D_i}{v_i} \quad \forall i$$

Ensuite, on *postule* l'existence d'une *vitesse macroscopique*, \mathcal{V} , de réaction, définie en chaque point de l'espace par :

$$(10) \quad D_i \equiv v_i \iiint_V \mathcal{V} dV'$$

(10) constitue la *définition opératoire* d'une grandeur mesurable \mathcal{V} qui ne représente qu'une transformation *globale* et ne renseigne en rien sur la nature des processus physiques et chimiques élémentaires qui en sont la cause. A titre de comparaison, l'élévation de température mesurée dans l'eau de la casserole ne permet pas de savoir par quel moyen est chauffée l'eau (électricité, gaz,...) ni comment le chauffage s'effectue (convection, conduction,...). Les processus responsables de la transformation d'un

réactif A en un produit B peuvent être très variés comme l'illustre la fig. 2 où sont résumées les étapes élémentaires d'une isomérisation $A \rightarrow B$ catalysée par la surface d'un solide poreux.

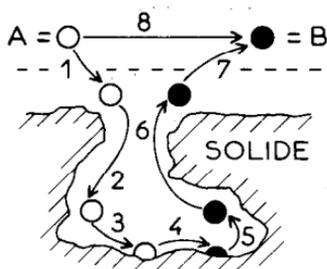


Fig. 2

- 1 et 7 : diffusion de A et B dans la couche limite visqueuse entourant le solide poreux.
- 2 et 6 : transport de A et B dans les pores du solide par diffusion moléculaire.
- 3 et 5 : adsorption et désorption sur la surface active.
- 4 : *réaction chimique* proprement dite à mécanisme plus ou moins complexe.
- 8 : *transformation chimique globale*.

La vitesse macroscopique \mathcal{V} mesure la vitesse de la transformation (8) qui résulte de 6 étapes (1, 2, 3, 5, 6, 7) purement physiques et d'une seule étape chimique, 4, qui est l'objet exclusif de la cinétique chimique. Nous appellerons *vitesse microscopique* v de la réaction la vitesse de la transformation « débarassée » des processus physiques qui peuvent y jouer un rôle. Dans l'exemple de l'isomérisation catalytique, v est la vitesse de l'étape 4. Cette vitesse peut être très différente de \mathcal{V} et ne répond pas à une définition opératoire puisqu'elle repose sur un modèle (schéma composé des étapes 1 à 7). Toutefois, si *seule* la réaction chimique limite la transformation, à l'exclusion de toute étape physique, v et \mathcal{V} sont identiques. L'un des rôles du cinétiste est de réaliser des conditions physiques pour qu'il en soit ainsi afin que v devienne mesurable, pour être interprétée, ensuite, au moyen d'un mécanisme. Dans la suite de cet exposé, nous supposons que ces conditions sont remplies et nous ne parlerons plus que de la *vitesse microscopique* v .

4. TROIS REMARQUES CAPITALES.

4.1. Les unités de la vitesse de réaction chimique :

Nous avons rapporté le débit de transformation chimique (mole. temps⁻¹) à un volume pour construire la grandeur *intensive* v , fonction du point de l'espace où elle est évaluée. En fait, toute extensité (surface, masse...) peut être utilisée pour construire l'intensité « vitesse de réaction » à partir de l'extensité « débit

de transformation chimique » D_i . Autrement dit, v est un *débit spécifique de transformation chimique* (mole. temps⁻¹. extensité⁻¹). En règle générale :

a) Pour une réaction *homogène*, D_i est rapporté à l'unité de volume de milieu réactionnel conformément à la définition (10). La vitesse v est alors un nombre de moles transformées par unité de temps et de volume (par exemple : mole.l⁻¹. s⁻¹).

b) Pour une réaction *hétérogène*, il y a trois conventions dont les intérêts respectifs dépendent de la nature de la réaction. Outre la définition (10), on peut rapporter le débit D_i à l'unité d'aire de l'interface réactionnelle S pour autant que celle-ci soit définie. On a alors :

$$(10 \text{ bis}) \quad D_i \equiv v_i \int_S v_S dS'$$

la vitesse v_S est alors exprimée, par exemple, en mole.m⁻². s⁻¹. Si l'aire interfaciale n'est pas définie, une autre extensité doit être utilisée. Par exemple, dans le cas d'une réaction catalysée par un solide, on peut rapporter le débit D_i à l'unité de masse M de catalyseur :

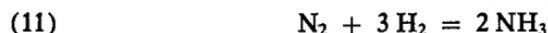
$$(10 \text{ ter}) \quad D_i \equiv v_i \int \int \int_M v_M dM'$$

la vitesse se mesure alors en mole.kg⁻¹. s⁻¹. Les changements de définitions et d'unités de la vitesse se font aisément en remarquant que dans les conditions physiques et chimiques fixées, le débit de production chimique est fixé. On a alors :

$$D_i \equiv v_i \int \int \int_V v dV' = v_i \int \int_S v_S dS' = v_i \int \int \int_M v_M dM'$$

4.2. Rôle de la stoechiométrie :

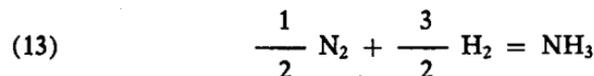
Voyons d'abord le cas où la transformation est représentée par une seule équation stoechiométrique, par exemple :



dont la vitesse sera notée v (1, 3, 2). Dans un réacteur donné, le débit de transformation de N_2 sera, conformément à (10) :

$$(12) \quad D_{N_2} \equiv - \int \int \int_V v(1, 3, 2) dV'$$

Si on remplace (11) par :



dont la vitesse sera notée $v \left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 1 \right)$ on aura cette fois :

$$(14) \quad D_{N_2} \equiv -\frac{1}{2} \iiint_V v \left(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, 1 \right) dV'.$$

Le débit de transformation D_{N_2} étant indépendant du choix de stoechiométrie (11) ou (13), les définitions (12) et (14) nécessitent que ce soit v qui en dépende

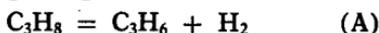
$$\left[2v(1, 3, 2) = v \left(\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, 1 \right) \right]$$

Pour éviter cette difficulté, nous proposons de prendre pour vitesse de la réaction celle correspondant à la stoechiométrie écrite de telle façon que :

- au moins un coefficient stoechiométrique soit égal à 1, en valeur absolue ;
- tous les autres coefficients stoechiométriques soient supérieurs ou égaux à 1, en valeur absolue.

Dans ces conditions, l'équation stoechiométrique et la vitesse v sont définies sans ambiguïté. Selon notre proposition, seules les relations (11) et (12) sont à retenir.

Si la transformation ne peut pas être représentée par une seule équation stoechiométrique, les définitions précédents se généralisent aisément. Par exemple, la pyrolyse du propane peut être essentiellement représentée par deux équations stoechiométriques primaires principales :



On définit alors une vitesse v_A de consommation de C_3H_8 par la stoechiométrie (A) et une vitesse v_B , différente de v_A , de consommation de C_3H_8 par la stoechiométrie (B). Le débit spécifique de consommation de C_3H_8 sera $(v_A + v_B)$ et :

$$D_{C_3H_8} = - \iiint_V (v_A + v_B) dV'.$$

Les remarques 4.1 et 4.2 montrent que la vitesse d'une réaction peut être définie de diverses manières. Cette pluralité de références tient à la variété des problèmes rencontrés. Lorsque l'on donne les résultats d'une étude cinétique, il convient donc de bien préciser la définition de la vitesse qui a été choisie et ses unités.

Le débit spécifique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit, c'est-à-dire la vitesse (microscopique) de consommation du réactif ou de formation du produit, est une fonction d'état du système puisqu'elle ne dépend, en chaque point du fluide, que des conditions physiques (Pression, Température) et de la composition en ce point.

La vitesse (microscopique) de réaction v n'est, elle, fonction d'état du système qu'après l'adoption d'une convention d'écriture de l'équation stoechiométrique (paragraphe précédent). Nous supposons, désormais, que cette convention a été respectée. Ainsi :

$$(15) \quad v \equiv f(T, P, \text{composition}).$$

Notons que la vitesse macroscopique \mathcal{V} n'est que rarement une fonction d'état, comme le prouve l'étude de l'isomérisation catalysée par un solide poreux. La compétition entre la diffusion moléculaire, l'adsorption et la réaction interdit à \mathcal{V} d'être une fonction de la composition locale.

Nomenclature :		UNITÉS
A, A _i , B	: espèces réactives	
C _i (C _{i,0})	: concentration de A _i (à l'entrée)	mole. l ⁻¹
C _p	: capacité calorifique de l'eau (supposée constante)	cal. l ⁻¹ . K ⁻¹
D _i	: débit de production chimique de A _i	mole. s ⁻¹
F _i (F _{i,0})	: flux de A _i (à l'entrée)	mole. s ⁻¹
I	: intensité	ampère
M	: masse	kg
n _i	: nombre de moles de A _i	mole
P (P ₀)	: pression dans le réacteur (à l'entrée)	
Q (Q ₀)	: débit volumique (à l'entrée)	l. s ⁻¹
R	: résistance	ohm
T	: température	K
t	: temps	s
t _s	: temps de séjour	s
v, v _r , v _s , v _M	: vitesse microscopique de réaction	mole. s ⁻¹ . extensité ⁻¹
\mathcal{V}	: vitesse macroscopique de réaction	mole. s ⁻¹ . extensité ⁻¹
V	: volume	l
X _i ⁱ	: avancement de la réaction j par rapport à A _i	
Y _i	: taux de conversion de A _i	
ξ	: avancement de DE DONDER	mole
v _i	: coefficient stoechiométrique attaché à A _i	
τ	: temps de passage	

5. EQUATIONS DE BILAN DE MATIERE INSTANTANE DANS UN REACTEUR QUELCONQUE.

Le bilan de matière (8), introduit au paragraphe 3, va maintenant être étudié en détail de façon à dégager des méthodes de mesure de v , ou des méthodes de calcul des dimensions des réacteurs chimiques. Pour cela, raisonnons sur un constituant A produit ou consommé par une réaction *homogène* de vitesse $v \equiv \mathcal{V}$ (voir fig. 3).

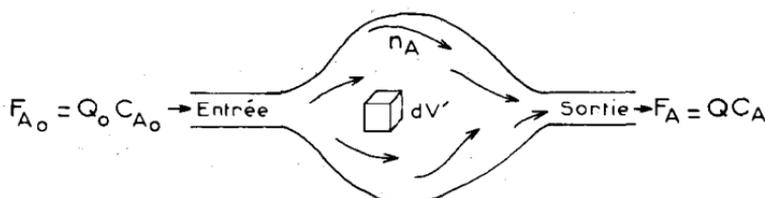


Fig. 3

Les relations (8) et (10) donnent :

$$(16) \quad F_{A_0} + v_A \iiint_V v dV' = F_A + \frac{dn_A}{dt}$$

Les flux molaires F_{A_0} et F_A s'expriment au moyen du débit volumique Q_0 (respectivement Q) à l'entrée (respectivement à la sortie) du réacteur et de la concentration C_{A_0} (respectivement C_A) par :

$$(17) \quad \begin{aligned} F_{A_0} &= Q_0 C_{A_0} \\ F_A &= Q C_A \end{aligned}$$

Il y a autant de relations (16) qu'il y a de constituants. Par exemple, dans le cas simple $A \rightarrow 2B$ et si le produit B n'est pas présent dans le courant d'alimentation, le bilan en B s'écrit :

$$0 + 2 \iiint_V v dV' = F_B + \frac{dn_B}{dt}$$

avec :

$$F_B = Q C_B$$

Remarque.

L'équation intégrale (16) peut s'écrire en termes de dérivées partielles. Le lecteur vérifiera aisément qu'elle n'est qu'une forme intégrée de :

$$\operatorname{div}(\vec{u} C_A) + \frac{\partial C_A}{\partial t} = \nu_A \nu$$

où \vec{u} est la vitesse (au sens de la mécanique !) du fluide réactif.

Pour résoudre (16), il nous faut faire des hypothèses sur la mise en œuvre de la réaction, ou, en d'autres termes, sur la nature du réacteur chimique utilisé.

6. DIVERS TYPES DE REACTEURS ; NOTION DE REACTEUR IDEAL.

D'une manière très large, un réacteur chimique est toute portion de l'espace où a lieu une réaction chimique. Une telle généralité implique une grande variété dans les types de réacteurs qui peuvent néanmoins être classés au moyen des quatre critères suivants :

6.1. Mode d'introduction des réactifs et d'élimination des produits :

De ce point de vue, de multiples solutions peuvent être envisagées pour mettre en œuvre une réaction. Toutefois, trois types fondamentaux prédominent :

6.1.1. LE RÉACTEUR FERMÉ (R.F.) :

On introduit, en une seule fois, les réactifs dans le réacteur et on effectue la vidange, également en une seule fois, en fin de réaction. Pendant le déroulement de la réaction, il n'y a aucun échange de matière avec le milieu extérieur.

6.1.2. LE RÉACTEUR SEMI-FERMÉ (R.S.F.) :

Pendant le déroulement de la réaction, il y a un échange de matière avec le milieu extérieur mais *au moins* un des constituants n'est ni apporté ni extrait.

6.1.3. LE RÉACTEUR OUVERT (R.O.) :

Tous les réactifs et produits sont, en permanence, introduits ou extraits du réacteur par un flux de matière qui le traverse.

6.2. Evolution dans le temps :

6.2.1. LE RÉGIME TRANSITOIRE.

Un certain nombre de paramètres de fonctionnement (composition, débit...) sont fonction du temps. Notons que les réacteurs fermés et semi-fermés fonctionnent obligatoirement en régime transitoire (voir paragraphe 7).

6.2.2. LE RÉGIME PERMANENT.

Aucun paramètre n'est fonction du temps. Un tel régime ne peut s'appliquer qu'aux réacteurs *ouverts* qui se prêtent à une marche continue généralement employée dans l'industrie chimique

lourde du fait de la régularité de la production et de la simplicité de fonctionnement des réacteurs. Notons toutefois que, lors de sa mise en service ou de son arrêt, un réacteur ouvert est nécessairement en régime transitoire.

6.3. Degré de mélange à l'intérieur du réacteur :

Deux cas limites méritent une attention particulière.

6.3.1. RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ (OU RÉACTEUR « HOMO-GÈNE ») :

L'agitation est suffisante pour qu'à chaque instant la *composition soit uniforme* dans le mélange réactionnel où le degré de mélange est maximal. Le réacteur peut être fermé ou ouvert.

6.3.2. RÉACTEUR OUVERT A ÉCOULEMENT PISTON :

Le mélange réactionnel se déplace, comme un piston dans un cylindre, en tranches successives n'échangeant pas de matière entre elles. Le degré de mélange est nul tandis que la composition varie continûment d'un point à un autre du réacteur.

6.4. Rôle de la température :

Le réacteur peut fonctionner à température constante et uniforme (réacteur *isotherme*). Dans ce cas, la température est un paramètre indépendant de l'évolution du mélange réactionnel. En réacteur *non isotherme*, adiabatique par exemple, les évolutions dans le temps et dans l'espace de la température *et* de la composition sont *couplées* du fait des lois d'ARRHÉNIUS et de VAN'T HOFF.

Ces quatre critères de classement permettent de spécifier des *conditions limites simples* de fonctionnement des réacteurs chimiques. Un réacteur fonctionnant dans ces conditions sera dit *idéal*. Par exemple, le réacteur piston, isotherme, à pression constante, en régime permanent ou le réacteur fermé adiabatique à volume constant sont des réacteurs idéaux. Ces réacteurs idéaux sont des *modèles très simples* avec lesquels on doit d'abord raisonner avant d'aborder les réacteurs réels qui nécessitent des moyens d'étude plus compliqués. Dans cet exposé, nous ne considérerons que des *réacteurs idéaux et isothermes*. Nous allons maintenant appliquer les principes exposés dans les paragraphes 3 à 5 au réacteur fermé à composition uniforme, au réacteur ouvert parfaitement agité et au réacteur piston.

7. LE REACTEUR FERME A COMPOSITION UNIFORME.

Bien que les résultats de ce paragraphe soient connus, il est bon de les rappeler.

7.1. Equation caractéristique :

Dans l'équation (16), on fait : $F_{A_0} = F_A = 0$ par définition. La composition étant supposée uniforme, la vitesse v est la même en tout point du mélange réactionnel de sorte que :

$$\iiint_V v dV' = v V.$$

Le bilan (16) s'écrit alors :

$$(18) \quad \boxed{v = \frac{1}{v_A V} \frac{dn_A}{dt}}$$

(18) est l'équation caractéristique du réacteur fermé. Ce n'est pas la définition de la vitesse mais seulement la relation qui permet de la mesurer dans ce type de réacteur.

7.2. Avancement et seconde forme de l'équation caractéristique :

Parmi les divers avancements de la réaction, outre celui de DE DONDER, le plus utilisé est probablement le taux de conversion Y_I d'un réactif clé A_I (*). Il est défini par la relation :

$$(19) \quad n_I \equiv n_{I_0} (1 - Y_I).$$

Si sa signification physique est simple, il a le défaut de ne pas caractériser complètement le mélange réactionnel dans le cas où la transformation chimique est représentée par plusieurs équations stoechiométriques. Pour s'en convaincre, il suffit de reprendre l'exemple de la pyrolyse du propane. En posant $A_I \equiv C_3H_8$, (19) permet de définir le taux de conversion du propane. Malheureusement, il est impossible d'exprimer n_{H_2} , n_{CH_4} , $n_{C_2H_4}$, et $n_{C_3H_6}$ en fonction de ce taux de conversion qui ne caractérise pas l'importance relative des réactions (A) et (B) (voir paragraphe 4.2). Pour éviter cette difficulté, on définit un *avancement* de chaque réaction, mesuré par rapport au constituant : $A_I \equiv C_3H_8$:

$$(20) \quad n_I \equiv n_{I_0} (1 - X_I^A - X_I^B)$$

$n_{I_0} X_I^A$ mesure la quantité de propane consommée par la réaction (A) et $n_{I_0} X_I^B$ la quantité consommée par la réaction (B).

(*) *A priori*, on peut prendre, comme réactif clé, le réactif que l'on désire, par exemple le plus facilement dosable. Mais il est préférable de choisir le réactif limite, c'est-à-dire celui qui arrive le premier à épuisement (dans le cas d'une réaction non équilibrée). Y_I est alors compris entre 0 et 1. Pour un réactif clé quelconque, Y_I n'atteindrait pas la valeur 1 en fin de réaction, ce qui est mal commode.

Dans ces conditions, si la pyrolyse s'effectue à partir de propane pur, on a :

$$(21) \quad n_{\text{CH}_4} = n_{\text{C}_2\text{H}_4} = n_{i_0} X_l^{\text{B}}; \quad n_{\text{H}_2} = n_{\text{C}_3\text{H}_6} = n_{i_0} X_l^{\text{A}}.$$

Les avancements X_l^{A} et X_l^{B} caractérisent entièrement la composition du mélange réactionnel et permettent en particulier de retrouver le taux de conversion du propane $Y_l = X_l^{\text{A}} + X_l^{\text{B}}$. La définition des avancements au moyen des nombres de moles nécessite autant de relations qu'il y a d'avancements. En conséquence, la définition (20) est complétée au moyen d'une des relations (21). Ce qui précède se généralise sans peine au cas de plusieurs réactions dans lesquelles le constituant de référence A_l apparaît avec des coefficients stoechiométriques quelconques :

$$(22) \quad n_l \equiv n_{i_0} [1 + \sum_j \nu_l^j X_l^j] \quad \text{pour} \quad A_l$$

$$(23) \quad n_i = n_{i_0} + n_{i_0} \sum_j \nu_i^j X_l^j \quad \text{pour} \quad A_i \quad \forall i \neq l$$

ν_i^j et ν_l^j : coefficients stoechiométriques respectivement de A_i et A_l dans la réaction j ;

X_l^j : avancement de la réaction j mesurée par référence au constituant l .

La définition (22) suppose que la quantité n_{i_0} du constituant de référence est non nulle. Ce constituant peut être tantôt un réactif ($\nu_l^j < 0$), tantôt un produit ($\nu_l^j > 0$), ou ne pas être impliqué dans certaines réactions. Si les réactions sont au nombre de p , il y a p avancements définis par la relation (22) et $(p-1)$ relations du type (23) judicieusement choisies pour que figurent les p avancements. On remarquera que X_l^j n'est qu'un avancement de DE DONDER normé par la quantité initiale n_{i_0} d'un constituant de référence.

Pour garder à notre exposé un aspect simple, nous n'étudierons que des transformations décrites par une seule équation stoechiométrique en laissant au lecteur le soin de généraliser les résultats obtenus. Dans ces conditions, (22) et (23) deviennent :

$$(24) \quad n_l \equiv n_{i_0} (1 + \nu_l X_l)$$

$$(25) \quad n_i = n_{i_0} + n_{i_0} \nu_i X_l.$$

En appliquant (25) au constituant A ($i \equiv A$) sur lequel est effectué le bilan de matière (18), on obtient :

$$(26) \quad v = \frac{n_{i_0}}{V} \frac{dX_l}{dt}.$$

C'est la deuxième forme de l'équation caractéristique, dont le nom se justifie puisque plus aucune référence au constituant A

n'y figure ; peu importe le constituant utilisé pour appliquer l'équation de bilan (16), on aboutit toujours à l'équation (26) qui est *caractéristique* du réacteur où se déroule la réaction.

7.3. Cas particulier du réacteur à volume constant :

Lorsque V est constant, et puisque $n_i = C_i V$, (18) et (26) deviennent respectivement :

$$(18 \text{ bis}) \quad v = \frac{1}{v_A} \frac{dC_A}{dt}$$

$$(26 \text{ bis}) \quad v = C_{l_0} \frac{dX_l}{dt} \quad \text{ou} \quad t = C_{l_0} \int_0^{X_l} \frac{dX'_l}{v}$$

Dans la seconde relation (26 bis), v est exprimée au moyen de l'avancement X_l . Nous verrons l'intérêt de cette relation lors de la comparaison du réacteur fermé et du réacteur piston. Notons enfin que (25) s'écrit aussi pour $i \equiv A$:

$$(25 \text{ bis}) \quad C_A = C_{A_0} + v_A C_{l_0} X_l.$$

Il est capital de retenir que (18 bis), (25 bis) et (26 bis) ne sont pas applicables si le volume du réacteur varie.

7.4. Mesure de la vitesse :

Les résultats du paragraphe 7.3 suggèrent une méthode particulièrement simple illustrée fig. 4 dans le cas où A est un réac-

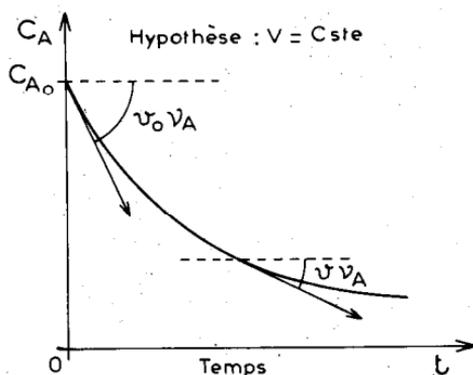


Fig. 4

tif : s'étant assuré que le volume est bien constant, on mesure à chaque instant la pente de la courbe C_A en fonction du temps. Après division par v_A , on a la vitesse instantanée v , à tout instant, ainsi que la vitesse « initiale » v_0 , à avancement nul.

8. LE REACTEUR OUVERT PARFAITEMENT AGITE (R.P.A.) EN REGIME PERMANENT.

8.1. Equation caractéristique :

Comme précédemment, l'uniformité du mélange réactionnel assurée par l'agitation nous permet d'écrire :

$$\iiint_V v \, dV' = v V.$$

En outre, les concentrations dans le réacteur et à sa sortie sont identiques. Les flux F_A et F_{A_0} sont, cette fois, non nuls tandis que dn_A/dt est nul du fait que le régime est permanent. (16) s'écrit donc :

$$F_{A_0} + v_A v V = F_A$$

ou encore :

$$(27) \quad \boxed{v = \frac{F_A - F_{A_0}}{v_A V}}$$

(27) est l'équation caractéristique du R.P.A. en régime permanent. Elle permet la mesure de la vitesse et n'a rien à voir avec la relation (18) obtenue pour le réacteur fermé.

8.2. Avancement et seconde forme de l'équation caractéristique :

Un avancement, ou un taux de conversion, ne se définissant que sur une extensité, *il n'est pas permis de le définir à partir des concentrations*. Par analogie avec la relation (24), valable uniquement en réacteur fermé, nous poserons :

$$(28) \quad F_l = F_{l_0} (1 + v_l X_l)$$

A_l étant un constituant qui entre *effectivement* dans le réacteur ($F_{l_0} \neq 0$). Pour le constituant A, (25) se transpose en :

$$(29) \quad F_A = F_{A_0} + F_{l_0} v_A X_l.$$

En reportant (29) dans (27), et compte tenu de $F_{l_0} = Q_0 C_{l_0}$, on obtient la deuxième forme de l'équation caractéristique :

$$(30) \quad \frac{V}{Q_0} \equiv \tau = C_{l_0} \frac{X_l}{v}$$

où v est exprimée en fonction de X_l avancement de la réaction à la sortie du réacteur.

Le paramètre τ (temps⁻¹), rapport du volume du réacteur au débit volumique à l'entrée, s'appelle *temps de passage*.

8.3. Mesure de la vitesse :

Par rapport au réacteur fermé, le R.P.A. a l'inconvénient de consommer des réactifs en continu, ce qui peut conduire à une expérimentation onéreuse. Toutefois, ce réacteur possède deux avantages importants :

- * La relation (30) montre que v est une fonction *algébrique* de X_i et τ . La mesure de X_i pour τ fixé (V et Q_0 fixés) fournit immédiatement v sans avoir de dérivée à calculer. En mesurant ainsi v pour diverses valeurs de τ , obtenues en modifiant Q_0 tout en maintenant la composition du fluide d'alimentation constante, il est possible de déterminer la vitesse initiale de la réaction par extrapolation à $\tau = 0$ (voir fig. 5).

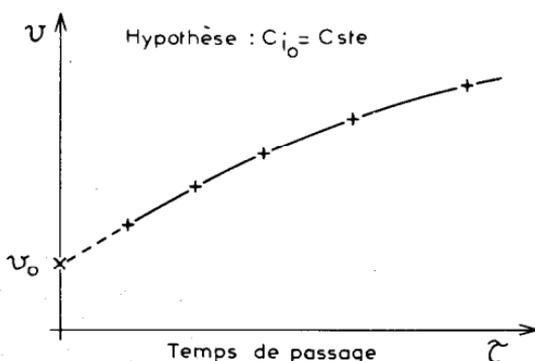


Fig. 5

- * Il est possible de construire des R.P.A. dont le temps de passage peut être de l'ordre de quelques centièmes de secondes. Ils permettent une étude aisée des réactions rapides qu'il serait impossible d'entreprendre en réacteur fermé.

8.4. Remarques et cas particuliers :

a) Dans un réacteur ouvert, tel que le R.P.A., *l'avancement ne peut être défini qu'en régime permanent*. En régime transitoire, la réaction n'est plus la seule cause de variation des flux F_i comme cela est supposé dans les relations (28) et (29); l'accumulation de matière est une cause supplémentaire de variation de F_i interdisant la définition (28).

b) Les débits volumiques à l'entrée et à la sortie du réacteur peuvent être différents, en particulier pour les réactions en phase gazeuse. Cette différence est due à l'influence de la pression, de la température et de la variation éventuelle du nombre de moles indiquée par l'équation stoechiométrique (cf. : paragraphe 11). Si la réaction a lieu en phase liquide, on peut raisonnablement supposer le milieu incompressible. On a alors $Q = Q_0$.

c) Dans l'hypothèse où le débit est conservé, on peut diviser chaque membre de (29) par Q ou Q_0 . On obtient, à partir de (27) et (29) :

$$(27 \text{ bis}) \quad v = \frac{C_A - C_{A0}}{v_A \tau}$$

$$(29 \text{ bis}) \quad C_A = C_{A0} + v_A C_{I0} X_I.$$

On voit ici que (29 bis) n'est pas une relation générale. Son application inconsidérée conduirait à des résultats erronés comme cela sera illustré au paragraphe 11.

9. LE REACTEUR OUVERT A ECOULEMENT PISTON (R.P.) EN REGIME PERMANENT.

9.1. Equation caractéristique :

La composition n'est plus uniforme. Le fluide en écoulement piston progresse en tranches se succédant *sans se mélanger* et l'évolution des propriétés n'est fonction que d'une seule variable d'espace. Le bilan de matière local s'écrit comme pour le R.P.A. mais au niveau d'une tranche élémentaire fixe du réacteur, supposée suffisamment petite pour que la composition y soit uniforme. En repérant la position dans le réacteur au moyen du volume V' situé entre la tranche considérée et l'entrée du réacteur (voir fig. 6), le bilan s'écrit :

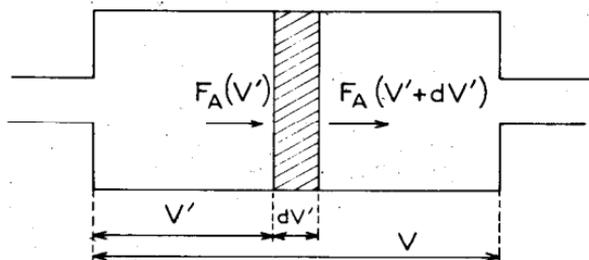


Fig. 6

$$F_A(V') + v_A v dV' = F_A(V' + dV').$$

En développant $F_A(V' + dV')$, on obtient l'équation caractéristique :

$$(31) \quad \boxed{v = \frac{1}{v_A} \frac{dF_A}{dV'}}$$

9.2. Avancement et seconde forme de l'équation caractéristique :

Comme pour le R.P.A., l'avancement X_l est défini par (28). En combinant (29) et (31), puis en intégrant, on obtient :

$$(32) \quad \frac{V}{Q_0} \equiv \tau = C_{l_0} \int_0^{X_l} \frac{dX'_l}{v}$$

v étant exprimé en fonction de l'avancement X'_l , à l'abscisse V' .

9.3. Remarques et cas particuliers :

a) Le réacteur piston en régime permanent se rapproche du réacteur fermé. On peut intuitivement s'en convaincre en remarquant que les tranches mobiles de réactifs dans le réacteur piston se comportent comme une succession de petits réacteurs fermés. En outre, on notera la ressemblance entre les relations (32) et (26 bis). Toutefois, il faut retenir que (26 bis) n'est pas générale (cas particulier $V = Cte$) tandis que (32) l'est. D'autre part, bien que t et τ soient des temps, ils n'ont pas la même signification physique. Le premier est le temps des horloges, le second un simple paramètre opératoire qui a les dimensions d'un temps.

b) Le rapport dV'/Q mesure le temps dt_s nécessaire au fluide pour traverser la tranche de réacteur située entre V' et $V' + dV'$. Le temps de séjour t_s du fluide est donc défini par :

$$(33) \quad dt_s \equiv \frac{dV'}{Q}$$

En combinant (33) et (31) et compte tenu de $F_A = QC_A$, il vient :

$$(34) \quad v = \frac{1}{v_A} \frac{dF_A}{dV'} = \frac{1}{v_A} \left[Q \frac{dC_A}{dV'} + C_A \frac{dQ}{dV'} \right] \dots$$

$$\dots = \frac{1}{v_A} \frac{dC_A}{dt_s} + \frac{1}{v_A} C_A \frac{dQ}{dV'}$$

Dans l'hypothèse où le débit volumique serait constant et égal à Q_0 , (34) se réduit à :

$$(35) \quad v = \frac{1}{v_A} \frac{dC_A}{dt_s}$$

(35) est strictement analogue à (18 bis), établie pour le réacteur fermé à volume constant, et semble justifier la « définition » classique du paragraphe 1 au moyen du temps de séjour t_A au lieu du temps des horloges t . Cette interprétation serait erronée comme le montre la relation (34) qui est, seule, générale. L'introduction du temps de séjour, temps propre lié aux espèces réactives ne peut pas justifier la « définition » classique (5). Une

telle tentative échouerait davantage encore avec le R.P.A. dans lequel les molécules n'ont plus de temps de séjour défini mais seulement une distribution statistique des temps de séjour. La théorie de cette distribution des temps de séjour sort du cadre de cet exposé. Il faut savoir qu'elle est, toutefois, capitale dans l'étude des réacteurs réels. Notons enfin que le temps de séjour total dans le R.P. est généralement différent du temps de passage :

$$(36) \quad t_s = \int_0^v \frac{dV'}{Q} \neq \frac{V}{Q_0} = \tau.$$

Il n'y a égalité que si le débit volumique ne varie pas.

9.4. Mesure de la vitesse :

Lorsque le débit volumique est identique en tout point du réacteur, la méthode est identique à celle utilisée en réacteur fermé. On maintient la composition d'alimentation constante et l'on fait varier τ par l'intermédiaire de Q_0 . Sur la courbe $C_A(\tau)$ obtenue (fig. 7 a), il suffit de mesurer la pente des tangentes en chaque point pour obtenir v .

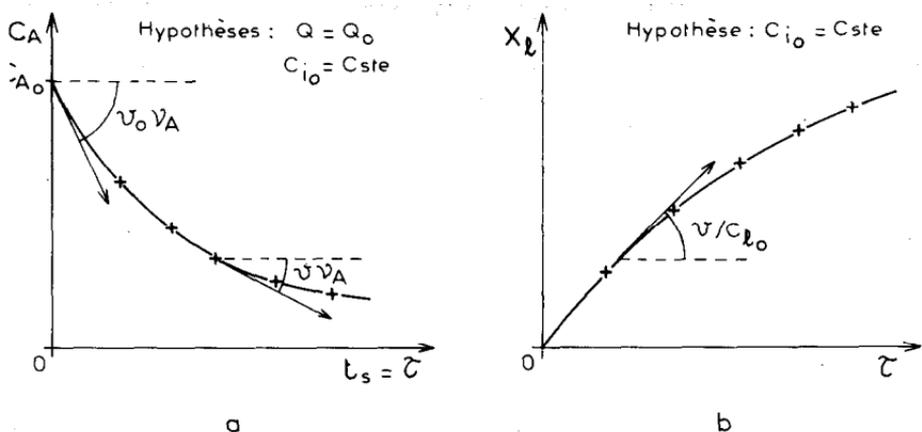


Fig. 7

Si Q varie continûment le long de l'axe du réacteur, c'est la pente de la courbe $X_l(\tau)$ qui donne accès à la vitesse d'après (32). Rappelons que, à l'instar du R.P.A., X_l est mesuré à partir des flux et non des concentrations (fig. 7 b).

10. TABLEAU COMPARATIF DES TROIS TYPES DE REACTEURS.

Ce tableau regroupe les résultats essentiels concernant les trois types de réacteurs étudiés et permet de mieux saisir les analogies et différences signalées précédemment.

	R.F.	R.P. permanent	R.P.A. permanent
Avancement	$n_L \equiv n_{L_0} (1 + \nu_L X_L)$	$F_L \equiv F_{L_0} (1 + \nu_L X_L)$	
Equations caractéristiques	$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt}$	$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{dF_A}{dV'} \int_0^{X_L} \frac{dX'_L}{v}$ $\tau = C_{L_0} \int_0^{X_L} \frac{dX'_L}{v}$	$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{F_A - F_{A_0}}{V}$ $\tau = C_{L_0} \frac{X_L}{v}$
	$V = \text{constante}$	$Q = Q_0$	
Cas particulier	$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt}$ $\tau = C_{L_0} \int_0^{X_L} \frac{dX'_L}{v}$	$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{dt_S}$ $t_S = \int_0^V \frac{dV'}{Q} = \frac{V}{Q_0} = \tau$	$v = \frac{1}{\nu_A} \frac{C_A - C_{A_0}}{\tau}$

11. EXEMPLE D'UTILISATION DES RESULTATS PRECEDENTS.

Considérons la réaction en phase gazeuse parfaite $A \rightarrow B + C$, effectuée dans un R.P. ou un R.P.A. en régime permanent. C'est le cas, par exemple, de la pyrolyse de C_2H_6 en C_2H_4 et H_2 . Le réacteur est alimenté en A pur à la concentration C_{A_0} , pression P_0 et température T_0 données. Le débit volumique d'entrée, Q_0 est aussi connu. A la sortie, et dans le réacteur, règnent une pression P et une température T. Nous poserons deux problèmes :

a) Mesurant la concentration C_A de réactif résiduel à la sortie du réacteur, comment mesurer la vitesse de la réaction ?

b) Connaissant la loi cinétique, quels sont les volumes de réacteur nécessaires pour obtenir une conversion donnée et quel est le plus petit réacteur ?

11.1. Avancement :

En le définissant par rapport à A, on a :

$$(37) \quad \begin{aligned} F_A &= F_{A_0}(1 - X_A) \\ F_B &= F_C = F_{A_0} X_A \end{aligned}$$

Dans ce cas, l'avancement est identique au taux de conversion de A.

11.2. Débit volumique et concentrations :

Les relations (37) permettent de calculer le flux total de matière F pour un avancement X_A :

$$(38) \quad F = F_A + F_B + F_C = F_{A_0}(1 + X_A)$$

De la loi des gaz parfaits en variables intensives ($P = CRT$), on déduit :

$$(39) \quad \begin{aligned} PQ &= QCRT = FRT = F_{A_0}(1 + X_A)RT \\ P_0 Q_0 &= F_{A_0} RT_0. \end{aligned}$$

Le débit volumique Q à une température T, une pression P et un avancement X_A est donc :

$$(40) \quad Q = Q_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} (1 + X_A)$$

(40) montre que les variations du débit volumique entre l'entrée (Q_0) et la sortie (Q) sont dues à 2 facteurs :

* la « dilatation physique » $\frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}$,

* la « dilatation chimique » $(1 + X_A)$ conséquence de la stoechiométrie.

Même si $P = P_0$ et $T = T_0$, Q peut être le double de Q_0 à conversion totale.

Les concentrations s'obtiennent maintenant en divisant le flux F_i par le débit Q. D'après (37) et (40) on a, pour A :

$$(41) \quad C_A = C_{A_0} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \frac{1 - X_A}{1 + X_A} \quad [\neq C_{A_0}(1 - X_A)]$$

(41) montre bien que le taux de conversion, ou l'avancement, ne peuvent pas être définis a priori au moyen des concentrations par la relation (29 bis). Il est indispensable, dans la résolution d'un problème comme celui que nous traitons, de définir l'avancement en flux molaire en premier lieu. En second lieu, on exprime le débit volumique (éventuellement constant) et enfin, en dernier, les concentrations.

11.3. Réponse au problème a :

La relation (41) conduit à :

$$(42) \quad X_A = \frac{C_{A0} - C_A \left(\frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \right)}{C_{A0} + C_A \left(\frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \right)}$$

(42) permet de calculer X_A à partir des concentrations à l'entrée et à la sortie du réacteur, les paramètres physiques étant connus. Pour déterminer la vitesse, il suffit de se reporter aux méthodes exposées aux paragraphes 8 ou 9.

11.4. Réponse au problème b :

Pour calculer le volume V des réacteurs, nous utiliserons les équations caractéristiques résumées au paragraphe 10. Toutefois, il est nécessaire de connaître la *loi de vitesse*, c'est-à-dire la fonction mathématique exprimant la vitesse v au moyen des concentrations et de la température. Cette fonction est indépendante du choix du réacteur ; c'est une caractéristique de la réaction. Seule, la façon de mesurer la valeur numérique de cette fonction dans des conditions physiques données diffère selon le type de réacteur comme on l'a montré au cours des paragraphes précédents. La détermination de cette fonction est une des tâches principales du chercheur en *cinétique chimique* qui doit d'abord mesurer la vitesse (problème a) puis interpréter ses résultats au moyen de mécanismes réactionnels. La loi de vitesse qui en résulte est fournie à l'ingénieur de *génie chimique* qui l'utilise pour calculer les dimensions du réacteur industriel. A titre d'exemple, supposons que le problème « a » nous ait amenés à la loi de vitesse simple :

$$(43) \quad v = k C_A.$$

En combinant les équations caractéristiques du paragraphe 10, (41) et (43), il vient :

$$(44) \quad \tau_{RP} \equiv \frac{V_{RP}}{Q_0} = \frac{1}{k} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \int_0^{X_A} \frac{1 + X'_A}{1 - X'_A} dX'_A \dots$$

$$= \frac{1}{k} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \left[2 \operatorname{Ln} \frac{1}{1 - X_A} - X_A \right]$$

$$\tau_{RPA} \equiv \frac{V_{RPA}}{Q_0} = \frac{1}{k} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \frac{X_A (1 + X_A)}{1 - X_A}$$

Exemple numérique :

$$P_o = 2 \text{ atm}, P = 1 \text{ atm}, Q_o = 10 \text{ l. s}^{-1}$$

$$T_o = 300 \text{ K}, T = 600 \text{ K}, X_A = 0.8$$

$$k = 0,1 \text{ s}^{-1}.$$

On obtient :

$$V_{RP} = 966 \text{ l}$$

$$V_{RPA} = 2880 \text{ l}.$$

On remarque que, toutes choses égales par ailleurs, le volume du R.P.A. nécessaire pour obtenir le taux de conversion fixé est nettement plus important que le volume de R.P. correspondant. Ceci tient au fait que le R.P.A. fonctionne à la *concentration de sortie du réactif*, tandis que le R.P. fonctionne à toutes les concentrations intermédiaires entre l'entrée et la sortie. Si la vitesse est une fonction croissante de la concentration de réactifs (cas le plus fréquent mais non exclusif), la vitesse est plus petite en R.P.A. qu'en R.P. Elle est, en fait, égale à la vitesse correspondant à la dernière tranche de fluide sortant du R.P. [pour une même valeur de X_A , donc de C_A - équation (41)].

Il est important de noter que les relations (44) ne sont pas des expressions très simples du taux de conversion bien que la vitesse soit du premier ordre. Ceci tient au fait que Q n'est pas constant. Remarquons aussi que les variations de Q ne sont pas seulement des termes correctifs. Si l'on suppose $Q = Q_o$, les relations (44) sont remplacées par :

$$\tau_{RP}^o \equiv \frac{V_{RP}^o}{Q_o} = \frac{1}{k} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \int_0^{X_A} \frac{dX'_A}{1-X_A} = \frac{1}{k} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \text{Ln} \frac{1}{1-X_A}$$

(44 bis)

$$\tau_{RPA}^o \equiv \frac{V_{RPA}^o}{Q_o} = \frac{1}{k} \frac{P_o}{P} \frac{T}{T_o} \frac{X_A}{1-X_A}.$$

Avec les valeurs numériques précédentes, on trouve :

$$V_{RP}^o = 644 \text{ l}$$

$$V_{RPA}^o = 1600 \text{ l}.$$

Négliger les variations de Q aurait conduit à sous-estimer les volumes d'environ 40 % !

12. CONCLUSIONS.

L'exposé qui précède rassemble, à notre avis, l'ensemble des concepts qu'il est *indispensable* de connaître pour aborder correctement un problème de cinétique chimique. Néanmoins, il faut que le lecteur soit conscient que de nombreux problèmes ont été

éludés comme le montrent certaines de nos affirmations ou hypothèses : l'avancement n'est pas déterminé pour un réacteur ouvert en régime transitoire, v et ϱ sont en général différentes, la température est constante et uniforme, etc.

C'est à la demande de nombreux professeurs de Classes préparatoires, venus suivre des stages de perfectionnement à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, que nous avons écrit cet article de base. Il nous servira dans l'avenir à aborder avec davantage de clarté, des problèmes plus ponctuels. Nous pensons, par exemple, aux bilans d'énergie dans les réacteurs chimiques. De tels articles nous paraissent nécessaires car il n'y a pas, à notre connaissance, d'ouvrages en français abordant ces problèmes de façon détaillée, selon l'approche que nous avons adoptée ici. Notons toutefois que deux mises au point très complètes émanant de nos deux laboratoires comblent ou vont combler prochainement cette lacune, et qu'un recueil de problèmes de Cinétique chimique paru récemment évoque succinctement le problème du « calcul des réacteurs » [cf. Bibliographie ci-après].

BIBLIOGRAPHIE

* Ouvrages en français :

- G.-M. CÔME et M. NICLAUSE. — « *Cinétique chimique - Généralités* ». Techniques de l'Ingénieur. Fascicule J 1110. A paraître.
- J. VILLERMAUX. — « *Réacteurs chimiques, I Principes* ». Techniques de l'Ingénieur, Fascicule J 4010, 1980.
- J. DECHAUX, L. DELFOSSE, A. PERCHE et J.-P. SAWERYSYN. — « *Problèmes de Cinétique chimique* ». Masson, 1980.

* Ouvrages en anglais :

- O. LEVENSPIEL. — « *Chemical reaction engineering* ». J. Wiley, 1964.
 - J.-M. SMITH. — « *Chemical engineering kinetics* ». Mac Graw Hill, 1970.
 - R. ARIS. — « *Elementary Chemical Reactor Analysis* ». Prentice Hall, 1969.
-