

CHAPITRE N° 18

CINÉTIQUE EN RÉACTEUR OUVERT

TABLE DES MATIÈRES

1	Présentation des réacteurs ouverts	1
1.1	Opérations unitaires	1
1.2	Notion de flux	2
1.3	Hypothèses du modèle d'étude	4
2	Bilan de matière	5
2.1	Approche générale	5
2.2	Cas d'une réaction admettant un ordre	7
2.3	Modèle du réacteur parfaitement agité continu (RPAC)	7
2.3.1	Cinétique d'ordre zéro	8
2.3.2	Cinétique d'ordre un	9
2.3.3	Cinétique d'ordre deux	9
2.3.4	Cinétique d'ordre quelconque	9
2.3.5	Dimensionnement du réacteur parfaitement agité continu	10
2.4	Modèle du réacteur piston (RP)	11
3	Bilan d'énergie	12
3.1	Aspect cinétique	12
3.2	Aspect thermodynamique	13
3.3	Détermination du (des) point(s) de fonctionnement	15
3.3.1	Approche numérique	15
3.3.2	Approche graphique	16
3.4	Stabilité du (des) point(s) de fonctionnement	18
3.4.1	Cas endothermique	18
3.4.2	Cas exothermique	19
3.5	Phénomène d'hystérésis thermique	21
	À l'issue de ce cours	22

1. PRÉSENTATION DES RÉACTEURS OUVERTS

1.1. Opérations unitaires

Au laboratoire de Chimie, qu'il s'agisse d'un laboratoire de recherche ou d'enseignement, nous avons l'habitude de travailler par *batch* : les réactifs sont introduits dans le milieu réactionnel, la réaction est effectuée, puis le brut réactionnel est traité afin de récupérer / isoler / purifier les produits issus de la réaction. Cette approche n'est envisageable que pour des quantités de matière (en réactifs, en produits, en solvant, etc.) suffisamment faibles : en effet, afin d'augmenter la quantité de matière traitée, ce type d'approche nécessite également d'augmenter en conséquence la taille du réacteur utilisé, ce qui – passé un certain volume – n'est plus envisageable pour des raisons matérielles.

Ainsi, dans le milieu industriel, on préfère souvent travailler de manière continue : les réactifs entrent dans le réacteur de manière continue, tandis que les produits sont extraits du réacteur au fur et à mesure de leur production. Cette approche conduit à de nouvelles problématiques absentes du fonctionnement par *batch* : dimensionnement des réacteurs, débits en entrée et en sortie du réacteur, etc. Ces questions sont au cœur du **génie des procédés**, qui constitue une branche importante du travail de l'ingénieur-chimiste. Ce mode de production est omniprésent en Chimie industrielle, qu'il s'agisse de la pétrochimie, de l'industrie agroalimentaire, de la métallurgie, etc.

Un procédé industriel de synthèse chimique repose sur la combinaison d'**opérations unitaires** jouant le rôle de « briques de base » et dont l'assemblage constitue le procédé industriel. Chaque opération unitaire appartient à l'un des trois groupes suivants :

- ▶ opérations unitaires de synthèse : ce sont les opérations unitaires ayant pour fonction de réaliser une réaction chimique. On peut citer les cuves de réaction pour les espèces en phase liquide (réacteur parfaitement agité continu, réacteur piston, etc.), les tours pour les réactions supportées en phase gaz, etc. ;
- ▶ opérations unitaires de séparation : ce sont les opérations unitaires ayant pour fonction de séparer des constituants d'un mélange. On peut citer les tours de distillation, de séchage, les dispositifs de centrifugation, de filtration, de décantation, etc. ;
- ▶ opérations unitaires annexes : ce sont les opérations unitaires ayant des fonctions diverses, mais essentielles au procédé industriel. Parmi celles-ci, on peut citer les fonctions de transport (tuyaux, valves, convoyeurs, unités de stockage, etc.), d'ajustement des paramètres physiques du milieu (échangeurs thermiques, fours, pompes, compresseurs, etc.), et bien d'autres encore (broyeurs, mélangeurs, etc.).

Un **schéma de procédé** permet de résumer les connexions entre ces différentes opérations unitaires sous la forme d'un diagramme synthétique.

À titre d'exemple, voici un schéma de procédé pour la synthèse de l'ammoniac NH_3 (procédé HABER-BOSCH) à partir du « gaz de synthèse » (mélange gazeux contenant principalement du méthane $\text{CH}_4(\text{g})$ et de la vapeur d'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) et de l'air (mélange gazeux contenant principalement du diazote $\text{N}_2(\text{g})$ et du dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$) :

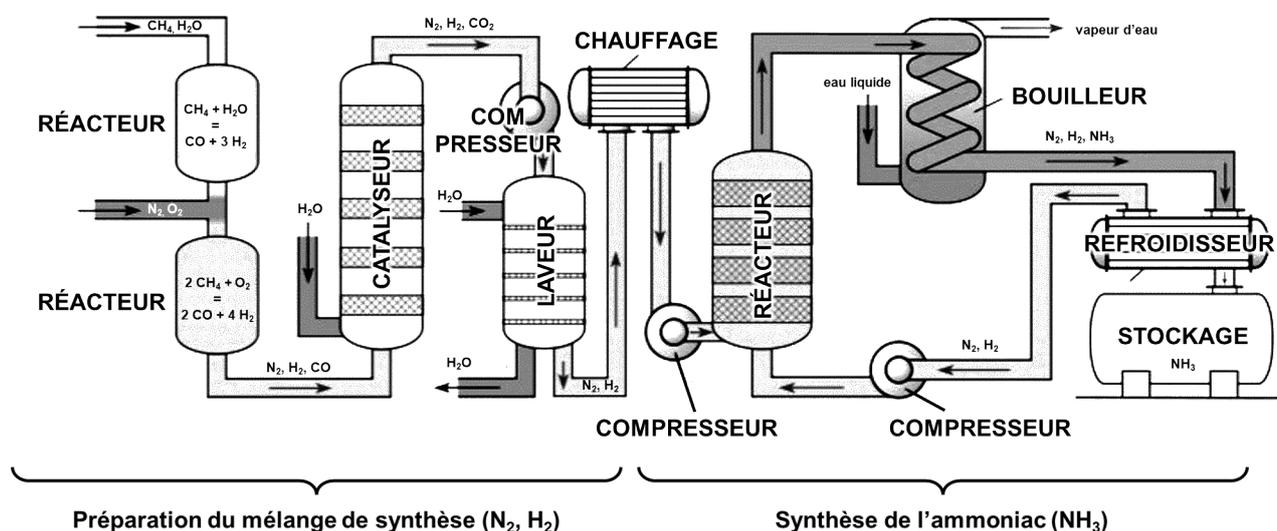


Fig. 1 – schéma de procédé de la synthèse de l'ammoniac NH_3 à partir du « gaz de synthèse » $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$ et de l'air N_2 / O_2 (procédé HABER-BOSCH)

1.2. Notion de flux

On distingue différents types de réacteurs en fonctions des flux de matière entrants et sortants :

- ▶ en **réacteur fermé**, les flux de matière entrants et sortants sont nuls (il s'agit donc d'un système fermé au sens thermodynamique du terme). C'est, par exemple, le cas du ballon dans un montage de chauffage à reflux ;
- ▶ en **réacteur ouvert**, les flux de matière entrants et sortants sont *a priori* non-nuls (il s'agit donc d'un système ouvert au sens thermodynamique du terme). C'est, par exemple, le cas du ballon principal dans un dispositif d'entraînement à la vapeur.
- ▶ en réacteur semi-fermé, seul le flux de matière sortant est nul (il s'agit donc d'un cas particulier de système ouvert). C'est, par exemple, le cas du bécher contenant l'espèce à titrer lors d'une chute de burette ;
- ▶ en réacteur semi-ouvert, seul le flux de matière entrant est nul (il s'agit donc d'un autre cas particulier de système ouvert). C'est, par exemple, le cas du ballon dans un montage de distillation.

Afin de suivre les échanges de matière entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur, on définit un **volume de contrôle** V , supposé fixe¹, sur lequel on va pouvoir réaliser un bilan de matière et d'énergie, en étudiant les flux de matière et d'énergie

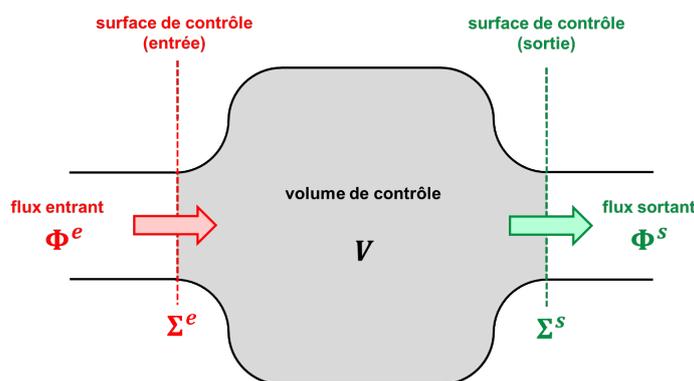
1. On se place donc dans le cadre d'une description eulérienne du système.

entrants et sortants. Ce volume de contrôle est délimité par une **surface de contrôle** Σ au travers de laquelle les échanges se font.

Par la suite, dans un objectif de simplifier le problème étudié, on considère un réacteur ne présentant que deux surfaces d'échange avec l'extérieur :

- ▶ l'**entrée** du réacteur : les flux au travers de la surface Σ^e définissant l'entrée du réacteur sont les **flux entrants**, notés $\Phi^e (> 0)$;
- ▶ la **sortie** du réacteur : les flux au travers de la surface Σ^s définissant la sortie du réacteur sont les **flux sortants**, notés $\Phi^s (> 0)$.

NOTATION par la suite, on notera Φ^e le flux Φ entrant (dans le réacteur), et Φ^s le flux Φ sortant (du réacteur).



Il est alors possible de décrire le système à l'aide de grandeurs intensives Λ mesurées en entrée du réacteur (notées Λ^e), à l'intérieur du réacteur (notées Λ), et en sortie du réacteur (notées Λ^s).

- ⎧ Par exemple, on notera T^e la température en entrée du réacteur, P^s la pression en sortie du réacteur, x_i^e la fraction molaire en espèce A_i en entrée du réacteur, etc.

Nota : afin de ne pas complexifier inutilement la description du système, on supposera que chaque grandeur Λ^e est homogène sur toute la surface d'entrée Σ^e et que chaque grandeur Λ^s est homogène sur toute la surface de sortie Σ^s .

NOTATION par la suite, on notera Λ^e la grandeur intensive Λ au point M situé sur la surface d'entrée Σ^e du réacteur, et Λ^s la grandeur intensive Λ au point M situé sur la surface de sortie Σ^s du réacteur.

Parmi les flux utilisés dans l'étude de la réaction chimique en réacteur ouvert, on peut citer :

- ▶ le **flux volumique** (ou débit volumique), noté D_v (ou Q) : il s'agit des volumes de matière échangés entre le réacteur et son environnement par unité de temps. Par construction :

$$D_v^e = \frac{dV^e}{dt} \quad \text{et} \quad D_v^s = \frac{dV^s}{dt}$$

- ▶ le **flux massique** (ou débit massique), noté D_m (ou Q_m) : il s'agit des masses échangées entre le réacteur et son environnement par unité de temps. Par construction :

$$D_m^e = \frac{dm^e}{dt} \quad \text{et} \quad D_m^s = \frac{dm^s}{dt}$$

On peut immédiatement constater que les flux volumique D_v et massique D_m sont reliés par la masse volumique ρ_{fluide} du fluide traversant le réacteur :

$$D_m^e = \rho_{\text{fluide}}^e \times D_v^e \quad \text{et} \quad D_m^s = \rho_{\text{fluide}}^s \times D_v^s$$

Démonstration

En considérant la masse volumique ρ_{fluide} comme étant invariante (hypothèse d'un fluide incompressible) :

$$D_m = \frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt} (\rho_{\text{fluide}} \times V) = \rho_{\text{fluide}} \times \frac{dV}{dt} = \rho_{\text{fluide}} \times D_v$$

- ▶ le **flux molaire** (ou débit molaire) en espèce A_i , noté F_i : il s'agit des quantités de matière échangées entre le réacteur et son environnement pour l'espèce A_i par unité de temps. Par construction :

$$F_i^e = \frac{dn_i^e}{dt} \quad \text{et} \quad F_i^s = \frac{dn_i^s}{dt}$$

⚠ ATTENTION ⚠

Les notations utilisées pour désigner les différents flux sont quelque peu « flottantes » et peuvent dépendre de l'auteur. Il faut donc toujours être très vigilant quant à la grandeur manipulée.

1.3. Hypothèses du modèle d'étude

Dans le cas de l'étude de systèmes chimiques, on travaillera sous les hypothèses suivantes :

- ▶ les différentes espèces chimiques A_i (réactifs, intermédiaires, produits) sont présentes en solution (idéale). On pourra donc définir la concentration molaire C_i en espèce A_i en tout point du réacteur, en particulier en entrée C_i^e ou en sortie C_i^s du réacteur. On peut alors relier le flux molaire F_i en espèce A_i au flux volumique D_v en utilisant la concentration molaire C_i :

$$F_i^e = C_i^e \times D_v^e \quad \text{et} \quad F_i^s = C_i^s \times D_v^s$$

🧠 Démonstration

En considérant la concentration molaire C_i en espèce A_i comme étant indépendante de la date t :

$$F_i = \frac{dn_i}{dt} = \frac{d}{dt}(C_i \times V) = C_i \times \frac{dV}{dt} = C_i \times D_v$$

Nota : cette approche est à adapter si l'on souhaite plutôt considérer les concentrations massiques c_i , les pressions partielles p_i , ou encore les fractions molaires x_i .

- ▶ les flux volumiques en entrée D_v^e et en sortie D_v^s du réacteur sont identiques. Cette situation correspond, par exemple, au cas d'un fluide incompressible (soit $\rho_{\text{fluide}} = C^{\text{ste}}$) traversant le réacteur. Il ne peut donc pas y avoir accumulation de fluide à l'intérieur de celui-ci. Cette condition impose une conservation des débits volumiques d'entrée et de sortie :

$$D_v^e = D_v^s = D_v$$

🧠 Démonstration

En considérant la masse volumique ρ_{fluide} du fluide comprise dans le volume de contrôle V aux dates t et $t + dt$:

$$\rho_{\text{fluide}}(t) = \frac{m(t)}{V} \quad \text{et} \quad \rho_{\text{fluide}}(t + dt) = \frac{m(t + dt)}{V} = \frac{m(t) + dm^e - dm^s}{V} = \frac{m(t) + D_m^e \times dt - D_m^s \times dt}{V}$$

Si le fluide est incompressible :

$$\rho_{\text{fluide}}(t + dt) = \rho_{\text{fluide}}(t) = \rho_{\text{fluide}} \quad \Rightarrow \quad D_m^e = D_m^s \quad \Rightarrow \quad \rho_{\text{fluide}} \times D_v^e = \rho_{\text{fluide}} \times D_v^s$$

- ▶ on se place dans le cadre du régime stationnaire : les grandeurs intensives et les flux étudiés ne dépendent pas de la date t .

$$\Lambda(t) = \Lambda \quad \text{et} \quad \Phi(t) = \Phi$$

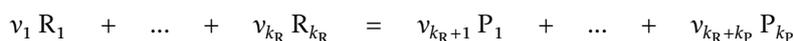
2. BILAN DE MATIÈRE

2.1. Approche générale

La composition chimique au sein d'un réacteur ouvert est la résultante de trois contributions distinctes :

- ▶ le(s) flux molaire(s) entrant(s) F_i^e ;
- ▶ le(s) flux molaire(s) sortant(s) F_i^s ;
- ▶ la formation / consommation d'espèces chimiques au sein du réacteur en raison de la (des) réaction(s) chimique(s) s'y déroulant.

Afin de simplifier le cadre de cette étude, on considère ici une unique réaction d'équation-bilan :



où R_r ($r \in \llbracket 1, k_R \rrbracket$) désigne un réactif de la réaction, P_p ($p \in \llbracket 1, k_P \rrbracket$) désigne un produit de la réaction, et ν_i ($i \in \llbracket 1, k = k_R + k_P \rrbracket$) désigne le coefficient stœchiométrique algébrique associé au constituant A_i ($\nu_i < 0$ pour un réactif R_r et $\nu_i > 0$ pour un produit P_p). Ainsi, pour un système fermé et isochore (de volume V), la variation de la quantité de matière n_i sous le seul effet de la réaction chimique se produisant dans le réacteur fermé est donnée par la relation :

$$n_i(t) = n_i(t_0) + \nu_i \times \xi(t) \quad \Longrightarrow \quad \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \times \frac{d\xi}{dt} = \nu_i \times V \times \frac{dx}{dt} = \nu_i \times V \times r$$

avec ξ l'avancement de la réaction, x l'avancement volumique de la réaction, et r la vitesse volumique de réaction.

Pour chaque espèce A_i , on peut donc réaliser un **bilan de (quantité de) matière** pour le système ouvert :

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{F_i^e - F_i^s}_{\text{terme d'échange avec l'environnement}} + \underbrace{\nu_i \times V \times r}_{\text{terme dû à la réaction chimique}}$$

avec n_i la quantité de matière en espèce A_i compris dans le volume de contrôle V .

Nota : on pourrait également établir ce bilan sous forme différentielle en exprimant la variation infinitésimale de quantité de matière dn_i observée pendant une durée élémentaire dt :

$$dn_i = F_i^e \times dt - F_i^s \times dt + \nu_i \times V \times r \times dt$$

En considérant les flux volumiques en entrée et en sortie du réacteur, cette équation peut se reformuler de la manière suivante :

$$\frac{dn_i}{dt} = D_v^e \times C_i^e - D_v^s \times C_i^s + \nu_i \times V \times r$$

Sous l'hypothèse d'un fluide soumis à un flux volumique D_v constant, cette relation devient donc :

$$\frac{dn_i}{dt} = D_v \times C_i^e - D_v \times C_i^s + \nu_i \times V \times r$$

Enfin, en se plaçant en régime stationnaire, soit $dn_i/dt = 0$, on obtient l'équation-maîtresse suivante :



Bilan de matière en réacteur ouvert, en régime stationnaire et pour un flux volumique constant

On considère un réacteur ouvert de volume V traversé par un fluide de flux volumique D_v constant, siège d'une unique réaction chimique de vitesse volumique r . Les concentrations molaires en entrée C_i^e et en sortie C_i^s d'une espèce chimique A_i (de coefficient stœchiométrique ν_i dans la réaction considérée) sont liées, en régime stationnaire, par la relation suivante :

$$D_v \times (C_i^e - C_i^s) + \nu_i \times V \times r = 0$$

Nota : il est – bien entendu – possible d'adapter cette équation-maîtresse à différentes situations : plusieurs entrées au réacteur, plusieurs sorties au réacteur, plusieurs réactions ayant lieu simultanément au sein du réacteur, etc.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 18.01

En réécrivant cette équation, on peut faire apparaître le terme suivant :

$$(C_i^e - C_i^s) + \nu_i \times \underbrace{\left(\frac{V}{D_v}\right)}_{=\tau} \times r = 0$$

où τ est un facteur numérique constant (pour un réacteur donné), dépendant du volume V du réacteur et du flux volumique D_v du fluide traversant ce réacteur. Par analyse dimensionnelle :

$$\dim(\tau) = \dim(V) \times (\dim(D_v))^{-1} = L^3 \times (L^3 \cdot T^{-1})^{-1} = T$$

On constate que la constante τ a la dimension d'une durée :

Temps de passage (moyen)

Le temps de passage (moyen) ou durée de séjour (moyenne) τ est défini par :

$$\tau = \frac{V}{D_v}$$

avec V le volume du réacteur et D_v le flux volumique traversant le réacteur. Il peut être interprété comme étant la durée moyenne passée par une particule de fluide au sein du réacteur.

Nota : les comportements asymptotiques de τ confirment cette interprétation :

- ▶ lorsque le volume V du réacteur diminue, le temps de passage τ diminue également ;
- ▶ lorsque le flux volumique D_v augmente, le temps de passage τ diminue.

Nota : expérimentalement, le temps de passage τ peut être estimé à l'aide de traceurs, comme par exemple la fluorescéine.

Il est également possible de comparer les flux molaires en entrée F_i^e et en sortie F_i^s d'un réactif R_i afin de définir le **taux d'avancement normalisé** X_i associé à ce réactif :

Taux d'avancement normalisé

Le taux d'avancement normalisé X d'une réaction réalisée en réacteur ouvert est défini à partir du réactif limitant R_i comme étant le rapport entre le flux de matière consommé sur le flux de matière entrant en réactif limitant R_i :

$$X \stackrel{\text{déf}}{=} \frac{F_i^e - F_i^s}{F_i^e}$$

où F_i^e et F_i^s désignent respectivement les flux molaires en entrée et en sortie en réactif limitant R_i .

Nota : si l'on considère les deux cas extrêmes suivants :

- ▶ cas où $F_i^s = F_i^e$: le réactif R_i n'a pas du tout été consommé au sein du réacteur. Dans ce cas :

$$X_{\min} = \frac{F_i^e - F_i^e}{F_i^e} = 0$$

- ▶ cas où $F_i^s = 0$: le réactif R_i a été totalement consommé au sein du réacteur. Dans ce cas :

$$X_{\max} = \frac{F_i^e - 0}{F_i^e} = 1$$

on retrouve bien le comportement intuitif attendu pour le taux d'avancement normalisé X ($0 \leq X \leq 1$).

Nota : pour un réacteur possédant une unique entrée et une unique sortie, et fonctionnant en flux volumique constant ($D_v^e = D_v^s = D_v$), cette relation devient :

$$X = \frac{C_i^e - C_i^s}{C_i^e}$$

où C_i^e et C_i^s désignent respectivement les concentrations molaires en réactif limitant R_i en entrée et en sortie du réacteur.

On constate que le taux d'avancement normalisé X joue le même rôle pour un réacteur ouvert que le taux d'avancement $\tau = \xi/\xi_{max}$ pour un réacteur fermé. On peut alors dresser un **bilan de flux** pour une réaction se déroulant en réacteur ouvert (on considère que le réactif R_i joue le rôle de réactif limitant) :

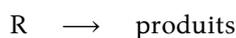
	$\nu_1 R_1 + \dots + \nu_i R_i + \dots + \nu_{k_R} R_{k_R} \longrightarrow \nu_{k_R+1} P_1 + \dots + \nu_{k_R+k_P} P_{k_P}$				
Entrée	F_1^e	F_i^e	$F_{k_R}^e$	$F_{k_R+1}^e$	$F_{k_R+k_P}^e$
Sortie	$F_1^e + \frac{\nu_1}{ \nu_i } X F_i^e$	$F_i^e + \frac{\nu_i}{ \nu_i } X F_i^e$	$F_{k_R}^e + \frac{\nu_{k_R}}{ \nu_i } X F_i^e$	$F_{k_R+1}^e + \frac{\nu_{k_R+1}}{ \nu_i } X F_i^e$	$F_{k_R+k_P}^e + \frac{\nu_{k_R+k_P}}{ \nu_i } X F_i^e$

⚠ ATTENTION ⚠

Dans un bilan de flux, il n'est plus question d'« état initial », d'« état final » du système, ou encore d'« avancement » : puisqu'on travaille en régime stationnaire, la notion de date t n'a plus aucune signification. Les différentes lignes du tableau désignent bien des flux entrants et sortants du système.

2.2. Cas d'une réaction admettant un ordre

Dans le cas d'une réaction admettant un ordre global (ou un ordre apparent), il est possible de détailler davantage l'équation-maîtresse établie précédemment. Par la suite, on considère la réaction suivante :



Nota : sans nuire à la généralisation, on choisit un coefficient stœchiométrique $\nu_R = -1$ afin de simplifier la présentation.

On suppose que cette réaction admet un ordre, c'est-à-dire qu'elle présente une loi de vitesse de la forme suivante :

$$r(M) = -\frac{dC_R(M)}{dt} = k \times (C_R(M))^{\alpha_R}$$

avec $C_R(M)$ la concentration molaire en réactif R en un point M du réacteur et α_R l'ordre partiel associé à ce réactif. Si la concentration molaire C_R est homogène dans tout le réacteur, l'équation-maîtresse devient :

$$D_v \times (C_R^e - C_R^s) - k \times V \times (C_R)^{\alpha_R} = 0$$

où C_R désigne la concentration molaire en réactif R en tout point du réacteur, ou encore :

$$(C_R^e - C_R^s) - k \times \tau \times (C_R)^{\alpha_R} = 0$$

Pour une réaction donnée (de cinétique donnée, donc avec k et α fixés), il est facile de contrôler le flux volumique D_v (en dimensionnant les entrées / sorties du réacteur), le volume V du réacteur, et la concentration molaire C_R^e en réactif R en entrée du réacteur. Il reste cependant deux inconnues :

- ▶ la concentration molaire C_R en réactif R (supposée homogène) au sein du réacteur ;
- ▶ la concentration molaire C_R^s en réactif R en sortie de réacteur.

Il est donc nécessaire de faire une hypothèse supplémentaire afin d'établir la relation entre les concentrations molaires en entrées du réacteur C_R^e et en sortie du réacteur C_R^s .

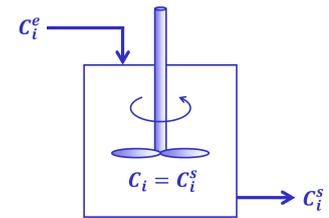
2.3. Modèle du réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

Le **réacteur parfaitement agité continu** (RPAC) est un modèle de réacteur reposant sur les hypothèses suivantes :

Réacteur parfaitement agité continu (RPAC)

Un réacteur parfaitement agité continu (RPAC) est un réacteur ouvert dans lequel les grandeurs intensives sont homogènes (en particulier, les concentrations molaires C_i des différentes espèces A_i). Par conséquent :

$$C_i = C_i^s \quad (\text{pour toute espèce } A_i)$$



Ce type de réacteur est relativement facile à mettre en œuvre d'un point de vue pratique : il s'agit d'une cuve servant de réacteur, munie d'une (ou de plusieurs) entrée(s) / sortie(s) de fluide(s) et munie d'un mélangeur permettant l'homogénéisation du milieu réactionnel. Sous ces hypothèses, l'équation-maîtresse (permettant de relier les concentrations molaires C_R^e et C_R^s en réactif R) prend la forme suivante :

$$(C_R^e - C_R^s) - k \times \tau \times (C_R^s)^{\alpha_R} = 0$$

ce qui permet d'obtenir une équation polynomiale en C_R^s :

Relation entre les concentrations molaires en entrée et en sortie d'un RPAC

Pour un RPAC (siège d'une unique réaction admettant un ordre α_R par rapport à un réactif R, réalisée au sein d'un fluide traversant le réacteur soumis à un flux volumique constant D_v , en régime stationnaire), les concentrations molaires en entrée C_R^e et en sortie C_R^s en réactif R sont liées par la relation :

$$C_R^s + k \times \tau \times (C_R^s)^{\alpha_R} = C_R^e$$

2.3.1. Cinétique d'ordre zéro

Pour une cinétique d'ordre zéro, soit :

$$r = -\frac{dC_R}{dt} = k \times (C_R)^0 = k$$

on obtient, après résolution :

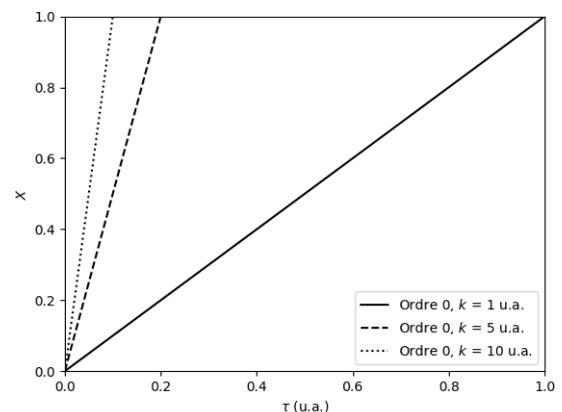
$$C_R^s + k \times \tau \times (C_R^s)^0 = C_R^e$$

soit :

$$C_R^s = C_R^e - k \times \tau$$

c'est-à-dire une évolution affine de la concentration molaire en réactif C_R^s en fonction du temps de passage τ dans le réacteur. On peut ainsi exprimer le taux d'avancement normalisé X en fonction du temps moyen de séjour τ :

$$X = \frac{k \times \tau}{C_R^e}$$



Nota : on remarque que C_R^s diminue lorsque τ augmente (comme attendu). Cependant, on note également un comportement non-physique lorsque $\tau \rightarrow +\infty$: dans ce cas, $C_R^s \rightarrow -\infty$. Ce comportement aberrant provient du fait qu'une cinétique d'ordre zéro n'a pas de sens d'un point de vue microscopique, bien qu'elle puisse se manifester de manière apparente à l'échelle macroscopique.

2.3.2. Cinétique d'ordre un

Pour une cinétique d'ordre un, soit :

$$r = -\frac{dC_R}{dt} = k \times (C_R)^1$$

on obtient, après résolution :

$$C_R^s + k \times \tau \times (C_R^s)^1 = C_R^e$$

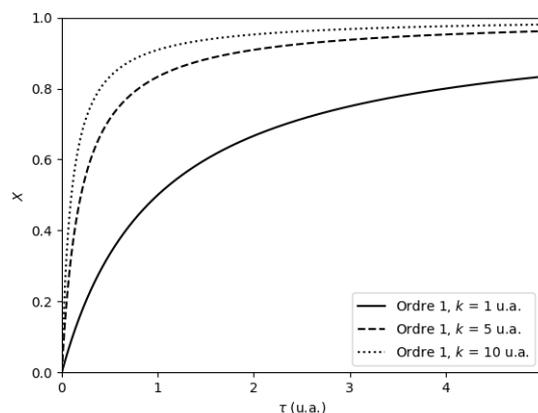
soit :

$$C_R^s = \frac{1}{1 + k \times \tau} \times C_R^e$$

c'est-à-dire une relation de proportionnalité entre la concentration molaire de sortie C_R^s et la concentration molaire d'entrée C_R^e . On peut ainsi exprimer le taux d'avancement normalisé X en fonction du temps moyen de séjour τ :

$$X = \frac{k \times \tau}{1 + k \times \tau}$$

Nota : on remarque que C_R^s diminue lorsque τ augmente, comme attendu. De la même manière, on remarque que C_R^s diminue d'autant plus vite que la constante de vitesse k est grande, comme attendu. Enfin, le comportement asymptotique est – cette fois – acceptable : lorsque $\tau \rightarrow +\infty$, on retrouve bien que $C_R^s \rightarrow 0$.



2.3.3. Cinétique d'ordre deux

Pour une cinétique d'ordre deux, soit :

$$r = -\frac{dC_R}{dt} = k \times (C_R)^2 = k$$

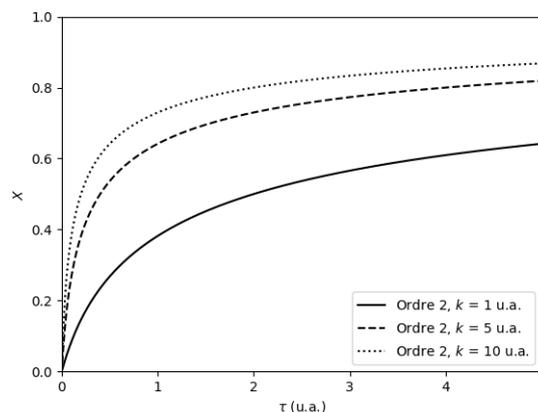
on obtient, après résolution :

$$C_R^s + k \times \tau \times (C_R^s)^2 = C_R^e$$

soit :

$$C_R^s = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \times k \times \tau \times C_R^e}}{2 \times k \times \tau}$$

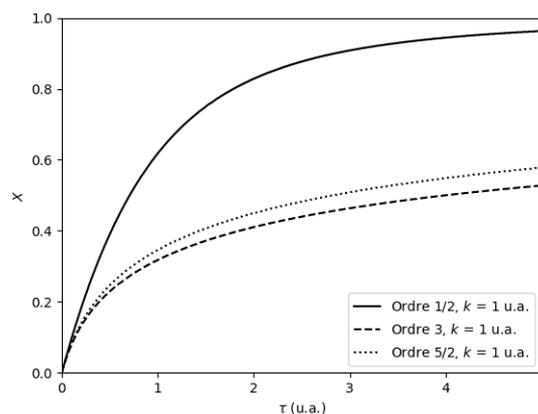
Nota : on retrouve ici aussi le comportement asymptotique attendu : lorsque $\tau \rightarrow +\infty$, on retrouve bien que $C_R^s \rightarrow 0$. De la même manière, lorsque $k \rightarrow +\infty$, on retrouve également que $C_R^s \rightarrow 0$.



2.3.4. Cinétique d'ordre quelconque

Cette démarche est généralisable à n'importe quel ordre $\alpha_R \in \mathbb{R}$. Cependant, il peut être nécessaire d'utiliser un outil numérique afin de résoudre numériquement l'équation en C_R^s obtenue en appliquant une méthode numérique de recherche de racine (dichotomie, méthode de NEWTON, etc.) :

$$C_R^s + k \times \tau \times (C_R^s)^{\alpha_R} = C_R^e$$

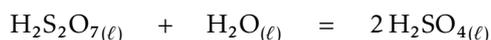


2.3.5. Dimensionnement du réacteur parfaitement agité continu

Connaissant la loi de vitesse de la réaction mise en œuvre, il est possible de contrôler l'avancement normalisé X en sortie du RPAC en jouant sur les paramètres de celui-ci (dimensions, flux volumique, etc.).

Application

La dernière étape du procédé de contact permettant la synthèse d'acide sulfurique H_2SO_4 à l'échelle industrielle est l'étape d'hydratation de l'oléum $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



Cette réaction admet la loi de vitesse suivante, où r désigne la vitesse volumique de la réaction :

$$r = -\frac{dC_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}}{dt} = k \times C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} \times C_{\text{H}_2\text{O}}$$

où V désigne le volume du réacteur et k désigne la constante de vitesse de la réaction ($k = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

La réaction est réalisée dans un réacteur industriel (réacteur parfaitement agité continu) de volume V alimenté en continu par :

- ▶ un flux molaire $F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e$ constant en oléum $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ($F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e = 100 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$);
- ▶ un flux molaire $F_{\text{H}_2\text{O}}^e$ constant en eau H_2O ($F_{\text{H}_2\text{O}}^e = 100 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$).

Le flux volumique en sortie du réacteur D_v^s est d'environ $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Les flux molaires en sortie du réacteur sont également analysés au moyen de relevés effectués à intervalles réguliers. On obtient les mesures suivantes :

- ▶ un flux molaire $F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s$ constant en oléum $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ($F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s = 10 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$);
- ▶ un flux molaire $F_{\text{H}_2\text{O}}^s$ constant en eau H_2O ($F_{\text{H}_2\text{O}}^s = 10 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$);
- ▶ un flux molaire $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}^s$ constant en acide sulfurique H_2SO_4 ($F_{\text{H}_2\text{SO}_4}^s = 180 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$).

Toutes ces données sont stables dans le temps, indiquant un fonctionnement en régime stationnaire.

- ▶ Déterminer l'avancement normalisé X de ce réacteur.

La relation entre les flux molaires en entrée et en sortie du réacteur permet de définir l'avancement normalisé de ce réacteur :

$$X = \frac{F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e - F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s}{F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e} \stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{100 - 10}{100} = \boxed{90 \text{ \%}}$$

Nota : on retrouve bien entendu le même résultat en travaillant avec les données relatives à l'eau H_2O (plutôt qu'avec celles relatives à l'oléum $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$).

- ▶ À l'aide d'un bilan de matière, démontrer la relation :

$$F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e - F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s - \frac{k \times V}{(D_v^s)^2} \times F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s \times F_{\text{H}_2\text{O}}^s = 0$$

En considérant un fonctionnement en régime stationnaire :

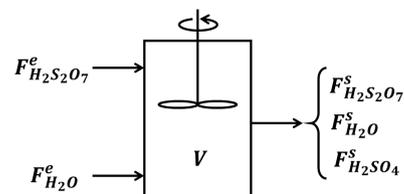
$$dn_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} = F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e \times dt - F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s \times dt - r \times V \times dt = 0$$

soit :

$$F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e - F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s - k \times V \times C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7} \times C_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Comme le réacteur est un RPAC, $C_i = C_i^s$. De plus, $F_i^s = D_v^s \times C_i^s$, soit :

$$F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e - F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s - k \times V \times \left(\frac{F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s}{D_v^s} \right) \times \left(\frac{F_{\text{H}_2\text{O}}^s}{D_v^s} \right) = 0$$



► En déduire une expression du volume V du réacteur en fonction des flux volumiques $F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e$ et $F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s$, du flux volumique D_v^s , et de la constante de vitesse k . Calculer le volume V du réacteur utilisé (exprimé en L).

En isolant le volume V dans l'expression démontrée précédemment :

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{(F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^e - F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s) \times (D_v^s)^2}{k \times F_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7}^s \times F_{\text{H}_2\text{O}}^s} \\
 &\stackrel{\text{A.N.}}{=} \frac{(100 - 10) \times (10 \cdot 10^{-3})^2}{(1,0 \cdot 10^{-3}) \times 10 \times 10} \text{ m}^3 \\
 &= 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \\
 &= \boxed{90 \text{ L}}
 \end{aligned}$$

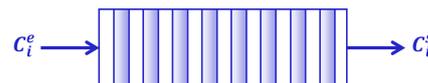
⇒ Pour s'entraîner : exercice 18.02

2.4. Modèle du réacteur piston (RP)

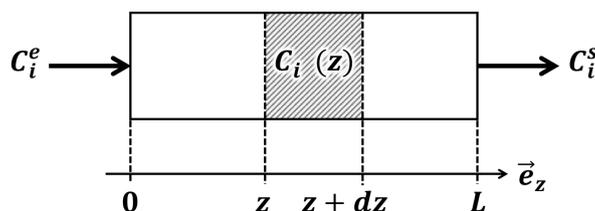
Le second modèle de réacteur ouvert idéal est celui du **réacteur-piston** (RP), reposant sur les hypothèses suivantes :

Réacteur-piston

Un réacteur-piston (RP) est un réacteur ouvert de forme cylindrique dans lequel le fluide progresse par tranches successives depuis l'amont du réacteur vers l'aval du réacteur. Les tranches de fluides progressent perpendiculairement à l'axe du cylindre et n'échangent pas de matière entre elles.



On considère un réacteur-piston de longueur L et de section S . Le réacteur-piston est parcouru de manière continue un flux de fluide constant de flux volumique D_v . Le volume de contrôle est défini par la tranche de fluide située entre les cotes z et $z + dz$:



En réalisant un bilan de matière sur le volume de contrôle situé entre les cotes z et $z + dx$, on obtient la relation suivant (toujours dans le cas d'une unique réaction admettant un ordre α_R , en régime stationnaire) :

$$dn_R = D_v \times C_R(x) \times dt - D_v \times C_R(z + dz) \times dt - k \times V \times (C_R)^{\alpha_R} \times dt$$

soit :

$$-\frac{dC_R}{dz}(z) \times dz - k \times \frac{S}{D_v} \times (C_R)^{\alpha_R} \times dz = 0$$

Par séparation des variables :

$$\frac{dC_R}{(C_R)^{\alpha_R}} = -k \times \frac{S}{D_v} \times dz$$

Afin de pouvoir intégrer cette relation entre les cotes $z = 0$ (entrée du réacteur-piston) et $z = L$ (sortie du réacteur-piston), il est nécessaire de connaître l'ordre α_R de la réaction étudiée. Par exemple, dans le cas d'un ordre 1 :

$$\int_{C_R^e}^{C_R^s} \frac{dC_R}{C_R} = -k \times \frac{S}{D_v} \times \int_0^L dz$$

soit, après intégration :

$$C_R^s = C_R^e \times \exp \left(-k \times \underbrace{\left(\frac{S \times L}{D_v} \right)}_{=\tau} \right)$$



Relation entre les concentrations molaires en entrées et en sortie d'un RP (réaction d'ordre 1)

Pour un RP (siège d'une unique réaction d'ordre 1, réalisée au sein d'un fluide traversant le réacteur soumis à un flux volumique constante, en régime stationnaire), les concentrations molaires en entrée C_R^e et en sortie C_R^s du réactif R sont liées par la relation :

$$C_R^s = C_R^e \times \exp(-k \times \tau)$$

Nota : en analysant cette équation, on retrouve quelques résultats « rassurants » :

- ▶ la concentration molaire en sortie du réacteur C_R^s est inférieure à la concentration molaire en entrée du réacteur C_R^e ;
- ▶ plus le temps de passage est grand (τ grand) ou – de manière équivalente – plus le réacteur-piston est long (L grand), plus la concentration molaire C_R^s en sortie de réacteur est faible, et plus l'avancement normalisé X est grand.

Il est ainsi possible de dimensionner le réacteur-piston de manière à contrôler l'avancement normalisé X en sortie de réacteur.

⇒ Pour s'entraîner : exercice 18.03

3. BILAN D'ÉNERGIE

3.1. Aspect cinétique

L'étude précédente permet de rendre compte des échanges de matière au sein d'un réacteur ouvert. Cependant, cette étude n'est pas suffisante pour concevoir complètement un réacteur industriel. En effet, les réactions mises en jeu sont rarement athermiques : la réaction chimique se déroulant au sein du réacteur conduit donc à une variation d'enthalpie ΔH_X ($\Delta H_X > 0$ dans le cas d'une réaction endothermique ; $\Delta H_X < 0$ dans le cas d'une réaction exothermique).

Cette variation d'enthalpie peut être compensée de deux manières :

- ▶ soit par des échanges thermiques Q au travers de la paroi du réacteur ;
- ▶ soit par une modification de la température T au sein du réacteur.

Cette modification de la température T au sein du réacteur n'est pas sans conséquence : en effet, d'après la loi d'ARRHÉNIUS, la constante de vitesse k de la réaction chimique ayant lieu au sein du réacteur dépend explicitement de la température T à l'intérieur de ce réacteur. En particulier, une réaction exothermique peut conduire – si la température au sein du réacteur n'est pas contrôlée – à l'augmentation de la température T au sein du réacteur, donc à une augmentation de la constante de vitesse k , c'est-à-dire à une amplification du phénomène, causant ainsi un emballement de la réaction (celui-ci pouvant avoir des conséquences désastreuses...).

Un contrôle fin de la température T au sein du réacteur permet également (de la même manière qu'un travail de dimensionnement du réacteur) de contrôler l'avancement normalisé X du réacteur. En reprenant la relation établie précédemment dans le cas d'un RPAC, siège d'une unique réaction chimique admettant un ordre égal à 1 :

$$C_R^s = \frac{1}{1 + k \times \tau} \times C_R^e$$

soit :

$$X = \frac{C_R^e - C_R^s}{C_R^e} = \frac{k \times \tau}{1 + k \times \tau}$$

et en combinant cette relation à la loi d'ARRHÉNIUS :

$$k(T) = \mathcal{A} \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T}\right)$$

on obtient la relation suivante tenant compte des contraintes cinétiques de la réaction :

$$X_{\text{cinétique}} = \frac{\mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T}\right)}{1 + \mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T}\right)} \quad (\text{relation de contrainte cinétique})$$

Nota : en particulier, dans le cas d'un RPAC, cette relation devient :

$$X_{\text{cinétique}} = \frac{\mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T}\right)}{1 + \mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T}\right)}$$

On peut donc constater la dépendance de l'avancement normalisé (sous contrainte cinétique) $X_{\text{cinétique}}$ aux paramètres cinétiques intervenant dans l'expression de la constante de vitesse k , à savoir le facteur pré-exponentiel \mathcal{A} et l'énergie (molaire) d'activation E_a :

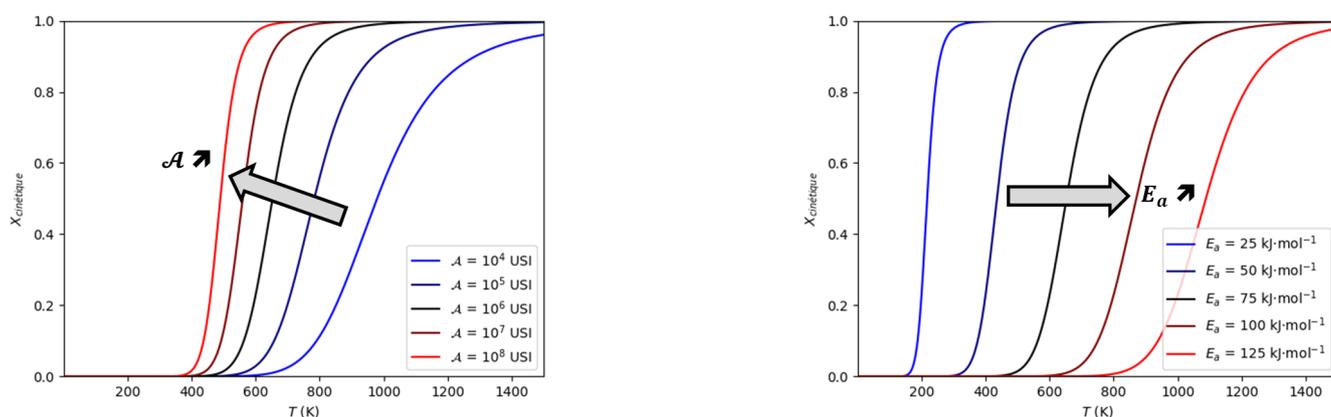


Fig. 2 – mise en évidence de l'impact de la valeur du facteur pré-exponentiel \mathcal{A} (graphe de gauche) et de l'énergie (molaire) d'activation E_a (graphe de droite) sur l'avancement normalisé X – version en couleurs disponible en ligne

On constate ainsi une dépendance explicite de l'avancement normalisé $X_{\text{cinétique}}$ en fonction de la température T , conduisant à l'obtention d'une « sigmoïde » ascendante avec les températures croissantes :

- ▶ aux basses températures : l'énergie thermique disponible est trop faible pour permettre aux réactifs de franchir la barrière d'activation durant leur temps moyen de séjour τ au sein du réacteur. La réaction est donc très peu quantitative ($X_{\text{cinétique}} \approx 0$);
- ▶ aux températures élevées : l'énergie thermique disponible est largement suffisante pour permettre aux réactifs de franchir la barrière d'activation durant leur temps moyen de séjour τ au sein du réacteur. La réaction est donc très quantitative ($X_{\text{cinétique}} \approx 1$).

On observe un effet de seuil, plus ou moins marqué selon les paramètres (\mathcal{A} , E_a et τ) du problème : avant une température T_{seuil} , la réaction est très peu quantitative; après cette température T_{seuil} , la réaction est très quantitative. Dans le cadre d'une réaction réalisée en milieu industriel, on cherchera donc *a priori* à se placer à des températures de fonctionnement supérieures à T_{seuil} afin d'optimiser la réaction.

3.2. Aspect thermodynamique

On considère la réaction suivante, réalisée à une pression P constante (afin de simplifier le problème, on prendra $P = P^\circ$) :



La transformation étant réalisée de manière isobare, on peut exprimer la variation dH d'enthalpie du système pendant une durée infinitésimale dt :

$$dH = dH_\chi + dH_\varphi = \delta Q$$

où dH_χ représente la variation infinitésimale d'enthalpie liée à la réaction chimique ayant lieu au sein du réacteur pendant la durée dt , dH_φ représente la variation infinitésimale d'enthalpie liée à l'échauffement / au refroidissement des flux de matière entrant / sortant du réacteur pendant la durée dt , et δQ représente les transferts thermiques (algébriques) infinitésimaux reçus par le système pendant la durée dt .

Le terme dH_χ est lié à la transformation chimique ayant lieu au sein du réacteur pendant la durée dt . Ainsi :

$$dH_\chi = \Delta_r H^\circ \times d\xi = \Delta_r H^\circ \times \frac{d\xi}{dt} \times dt = \Delta_r H^\circ \times r \times V \times dt$$

On retrouve une dépendance de ce terme à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ (en particulier, au caractère exothermique ou endothermique de la réaction) ainsi qu'à la vitesse (volumique) de réaction r .

Le terme dH_φ est lié aux échanges associés aux flux entrants et sortants du réacteur. Afin de simplifier le problème, on considère que la capacité thermique isobare standard du système $C_{P,\text{système}}^\circ$ est assimilable à la capacité thermique isobare standard du fluide $C_{P,\text{fluide}}^\circ$ dans lequel se déroule la réaction :

$$C_{P,\text{système}}^\circ \simeq C_{P,\text{fluide}}^\circ = m_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^\circ$$

avec m_{fluide} la masse de fluide dans le système et $c_{P,\text{fluide}}^\circ$ la capacité thermique isobare massique standard du fluide. On considère que la capacité thermique isobare massique standard $c_{P,\text{fluide}}^\circ$ du fluide utilisé ainsi que sa masse volumique ρ_{fluide} sont indépendantes de la température T .

Ainsi, pendant la durée dt :

- ▶ la masse $dm^e = D_v \times \rho_{\text{fluide}} \times dt$ de fluide entrant dans le système est portée de T^e (température d'entrée) à T (température du système);
- ▶ la masse $dm^s = D_v \times \rho_{\text{fluide}} \times dt$ de fluide sortant du système est portée de T (température du système) à T^s (température de sortie).

On peut donc exprimer le terme dH_φ comme :

$$\begin{aligned} dH_\varphi &= \left(\int_{T^e}^T D_v \times \rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^\circ \times dT + \int_T^{T^s} D_v \times \rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^\circ \times dT \right) \times dt \\ &= D_v \times \rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^\circ \times (T^s - T^e) \times dt \end{aligned}$$

Enfin, le terme \mathcal{Q} traduit les échanges thermiques avec l'environnement du système. Ces flux thermiques dépendent de la nature des parois du réacteur, de leur caractère diathermane ou athermane, etc.

On aboutit donc à l'équation – très générale – suivante permettant de résumer les variations d'enthalpie pour un réacteur ouvert (siège d'une unique réaction chimique, menée de manière isobare à la pression P° , présentant un flux volumique D_v constant) :

$$dH = \underbrace{\Delta_r H^\circ \times r \times V \times dt}_{dH_\chi} + \underbrace{D_v \times \rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^\circ \times (T^s - T^e) \times dt}_{dH_\varphi} = \delta\mathcal{Q}$$

Afin d'illustrer l'équation obtenue précédemment dans un cas particulier, on considère :

- ▶ que la réaction est réalisée dans un RPAC (donc les grandeurs intensives X au sein du réacteur sont égales aux grandeurs X^s en sortie de réacteur);
- ▶ que le réacteur est adiabatique (donc $\delta\mathcal{Q} = 0$);
- ▶ que la réaction admet un ordre égal à 1 (donc $r = k \times C_R$).

Sous ces hypothèses, la relation précédente devient :

$$\Delta_r H^\circ \times r \times V + D_v \times \rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^\circ \times (T^s - T^e) = 0$$

Par conservation de la matière, démontrée précédemment :

$$(C_R^e - C_R^s) - \tau \times r = 0 \quad \implies \quad X = \frac{C_R^e - C_R^s}{C_R^e} = \tau \times \frac{r}{C_R^e}$$

soit :

$$r \times \frac{V}{D_v} = r \times \tau = X \times C_R^e$$

d'où :

$$\Delta_r H^\circ \times X \times C_R^e + \rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^\circ \times (T^s - T^e) = 0$$

En isolant l'avancement normalisé X dans cette relation, on obtient l'expression suivante tenant compte des contraintes thermodynamique du système :

$$X_{\text{thermodynamique}} = -\frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{p,\text{fluide}}^{\circ} \times (T^s - T^e)}{\Delta_r H^{\circ} \times C_R^e} \quad (\text{relation de contrainte thermodynamique})$$

On reconnaît une évolution affine pour l'avancement normalisé $X_{\text{thermodynamique}}$ en fonction de la température T à l'intérieur du réacteur :

$$X(T) = \underbrace{-\left(\frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{p,\text{fluide}}^{\circ}}{\Delta_r H^{\circ} \times C_R^e}\right)}_{=a} \times T + \underbrace{\left(\frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{p,\text{fluide}}^{\circ} \times T^e}{\Delta_r H^{\circ} \times C_R^e}\right)}_{=b}$$

On constate, en particulier, la dépendance de l'avancement normalisé $X_{\text{thermodynamique}}$ aux paramètres thermodynamiques du système (notamment au caractère exothermique ou endothermique de la réaction chimique étudiée) :

- ▶ si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^{\circ} < 0$), le coefficient directeur a de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$ est positif. La contrainte $X_{\text{thermodynamique}} \geq 0$ impose donc $T \geq T^e$, ce qui est cohérent : le caractère exothermique de la réaction a tendance à augmenter la température au sein du réacteur ;
- ▶ si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^{\circ} > 0$), le coefficient directeur a de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$ est négatif. La contrainte $X_{\text{thermodynamique}} \geq 0$ impose donc $T \leq T^e$, ce qui est cohérent : le caractère endothermique de la réaction a tendance à diminuer la température au sein du réacteur.

3.3. Détermination du (des) point(s) de fonctionnement

En égalisant les deux expressions de l'avancement normalisé X établies précédemment, on peut déterminer le **point de fonctionnement** du système (correspondant à un régime stationnaire) :

$$X_{\text{cinétique}} = X_{\text{thermodynamique}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T^s}\right)}{1 + \mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T^s}\right)} = -\frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{p,\text{fluide}}^{\circ} \times (T^s - T^e)}{\Delta_r H^{\circ} \times C_R^e}$$

ce qui correspond à la recherche de racines pour une fonction g définie par :

$$T \mapsto g(T) = \frac{\mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T^s}\right)}{1 + \mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T^s}\right)} + \frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{p,\text{fluide}}^{\circ} \times (T^s - T^e)}{\Delta_r H^{\circ} \times C_R^e}$$

Il n'est cependant pas possible d'exprimer analytiquement la solution de cette équation dans le cas général. On peut envisager deux approches complémentaires afin de déterminer le point de fonctionnement du système ouvert étudié : une approche numérique ou une approche graphique.

3.3.1. Approche numérique

On propose ci-dessous un tracé de la fonction g définie précédemment pour différents jeux de paramètres :

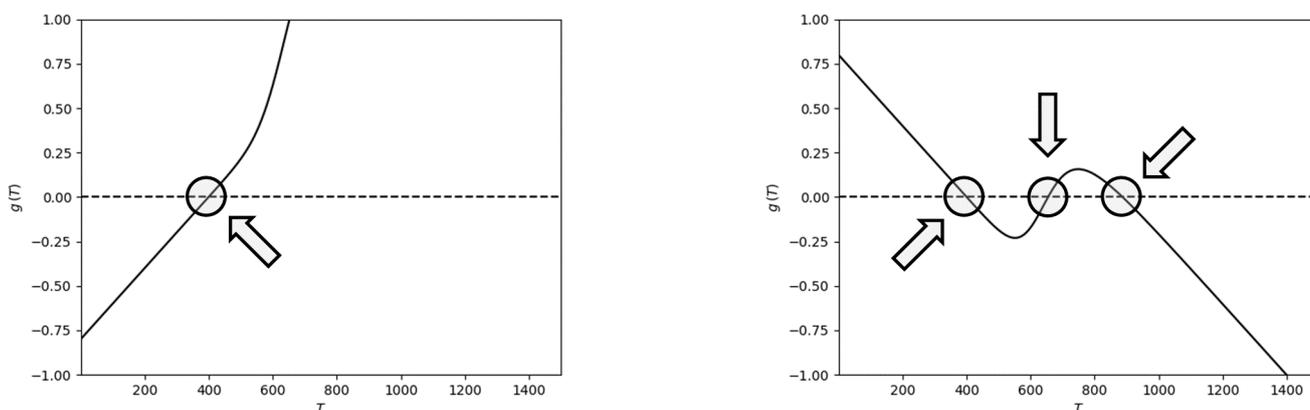


Fig. 3 – exemples de tracés obtenus pour la courbe C_g représentative de la fonction g en utilisant différents jeux de paramètres. La (les) racine(s) de la fonction g sont mises en évidence

On constate que la fonction g peut présenter une ou plusieurs racines qu'il est possible de déterminer de manière approchée par une approche numérique (dichotomie, méthode de NEWTON, etc.). On propose ci-dessous une implémentation sous Python de cette approche² :

```

Code Python

# Choix des paramètres
A      = 10**6 # u.a.
Ea     = 75000 # u.a.
R      = 8.314 # u.a.
tau    = 1     # u.a.
rho    = 500   # u.a.
cP     = 1000  # u.a.
Te     = 400   # u.a.
DeltarH = -250000 # u.a.
Ce     = 1000  # u.a.

# Définition de la fonction g
def g(T: float, A: float = A, tau: float = tau, Ea: float = Ea, R: float = R, rho: float = rho, cP: float = cP, Te: float = Te, DeltarH: float = DeltarH, Ce: float = Ce) -> float:
    __import__ math as m

    __return (A*tau*m.exp(-Ea/(R*T)))/(1+A*tau*m.exp(-Ea/(R*T))) + (rho*cP*(T-Te))/(DeltarH*Ce)

# Méthode dichotomique
def dichotomie(f: callable, xmin: float, xmax: float, epsilon: float = 0.001) -> float:

    __while (xmax-xmin) > epsilon:

        __xmid = (xmin+xmax)/2

        __if f(xmin)*f(xmid) <= 0:

            __xmax = xmid

        __else:

            __xmin = xmid

    __return (xmin+xmax)/2

# Appel
>>> dichotomie(g, 200, 500)
350
>>> dichotomie(g, 500, 800)
650
>>> dichotomie(g, 800, 1200)
850

```

Cette approche – bien qu'efficace – manque cruellement de sens physique et ne permet pas de saisir les phénomènes mis en jeu. Nous allons donc nous intéresser à une seconde approche – graphique cette fois – permettant de mieux évaluer le rôle de chacun des paramètres physiques intervenant dans la détermination du point de fonctionnement du système.

3.3.2. Approche graphique

Une autre approche consiste à tracer sur un même graphe les courbes représentatives des fonctions :

$$T \mapsto X_{\text{cinétique}} = \frac{\mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T}\right)}{1 + \mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T}\right)}$$

2. Les paramètres indiqués sont ceux utilisés afin de générer le second exemple de la figure précédente.

et

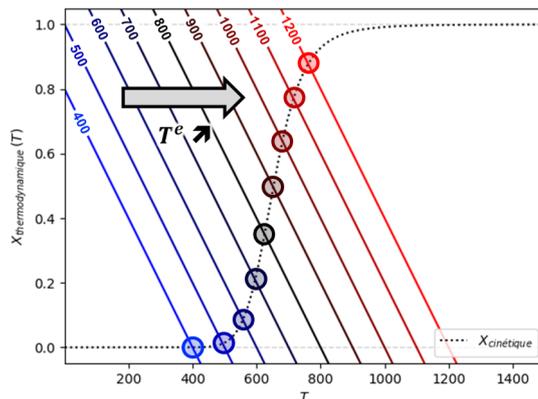
$$T \mapsto X_{\text{thermodynamique}} = - \frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^{\circ} \times (T - T^e)}{\Delta_r H^{\circ} \times C_R^e}$$

puis à chercher le(s) point(s) de fonctionnement $(T^s, X(T^s))$ correspondant à l'intersection entre les courbes représentatives $C_{X_{\text{cinétique}}}$ et $C_{X_{\text{thermodynamique}}}$ de ces deux fonctions. La fonction $X_{\text{cinétique}}$ ayant déjà été commentée précédemment, on s'intéresse ici aux paramètres de la fonction $X_{\text{thermodynamique}}$, qu'on peut réécrire sous la forme :

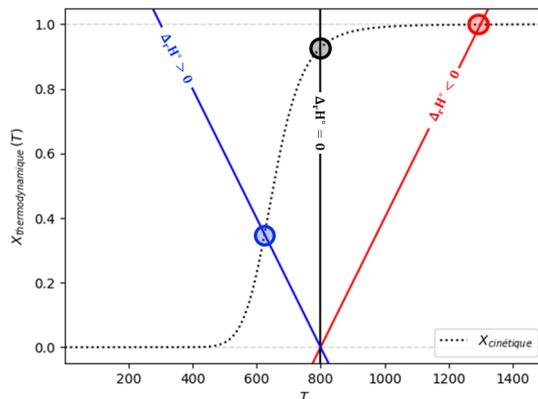
$$X_{\text{thermodynamique}} = - \underbrace{\left(\frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{P,\text{fluide}}^{\circ}}{C_R^e} \right)}_{=\gamma} \times \frac{1}{\Delta_r H^{\circ}} \times (T - T^e) = - \frac{\gamma}{\Delta_r H^{\circ}} \times (T - T^e)$$

où γ est une constante (positive) dépendant du choix du fluide utilisé (paramètres ρ_{fluide} et $C_{P,\text{fluide}}^{\circ}$) et de la concentration molaire en réactif introduite dans le réacteur (paramètre C_R^e) :

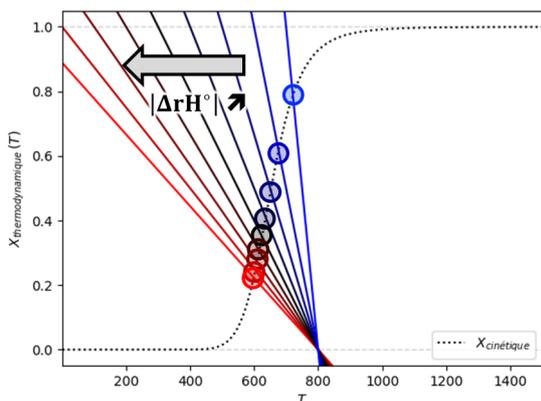
- ▶ température d'entrée dans le réacteur T^e : le choix de la température d'entrée T^e du réacteur fixe la condition « $T = T^e \implies X_{\text{thermodynamique}} = 0$ ». Ainsi, en faisant varier la valeur de T^e (tous les autres paramètres étant constants), on observe un décalage de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$:



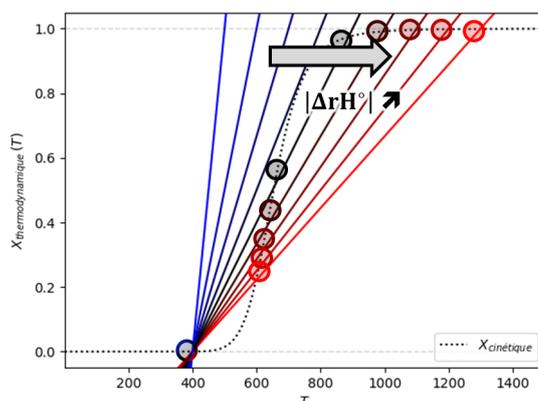
- ▶ signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}$: comme le paramètre γ est forcément positif (au vu de sa définition), le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}$ détermine le signe du rapport $-\gamma/\Delta_r H^{\circ}$, c'est-à-dire la pente de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$: si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^{\circ} > 0$), la pente est négative ; si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^{\circ} < 0$), la pente est positive :



- ▶ valeur de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r H^{\circ}$ (et/ou de la constante γ) : la valeur absolue du rapport $-\gamma/\Delta_r H^{\circ}$ détermine la valeur absolue de la pente de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$: plus γ augmente (c'est-à-dire ρ_{fluide} augmente et/ou $c_{P,\text{fluide}}^{\circ}$ augmente et/ou C_R^e diminue) et/ou plus $|\Delta_r H^{\circ}|$ diminue, plus la valeur absolue de la pente de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$ augmente ; plus γ diminue (c'est-à-dire ρ_{fluide} diminue et/ou $c_{P,\text{fluide}}^{\circ}$ diminue et/ou C_R^e augmente) et/ou plus $|\Delta_r H^{\circ}|$ augmente, plus la valeur absolue de la pente de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$ diminue :



cas endothermique ($\Delta_r H^{\circ} > 0$)



cas exothermique ($\Delta_r H^{\circ} < 0$)

On constate que :

- ▶ dans le cas endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), il existe toujours un unique point de fonctionnement ($T^s, X(T^s)$) tel que $T^s < T^e$ (puisque le caractère endothermique de la réaction tend à refroidir le milieu réactionnel);
- ▶ dans le cas exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), il existe soit un unique point de fonctionnement, soit trois points de fonctionnement ($T^s, X(T^s)$) (selon les paramètres du problème) tel(s) que $T^s > T^e$ (puisque le caractère exothermique de la réaction tend à réchauffer le milieu réactionnel).

On peut donc se poser la question de la stabilité du (des) point(s) de fonctionnement du système.

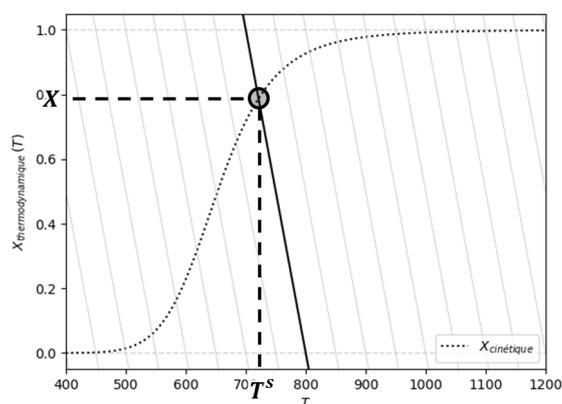
3.4. Stabilité du (des) point(s) de fonctionnement

La question de la stabilité du (des) point(s) de fonctionnement consiste à répondre à la question : « Comment évolue la température du système lors d'une modification infinitésimale dT de la température du système à partir d'une température T^s de fonctionnement (vérifiant la relation $X_{\text{cinétique}}(T^s) = X_{\text{thermodynamique}}(T^s)$)? ». On considère donc la réponse du système lors de la transformation suivante :

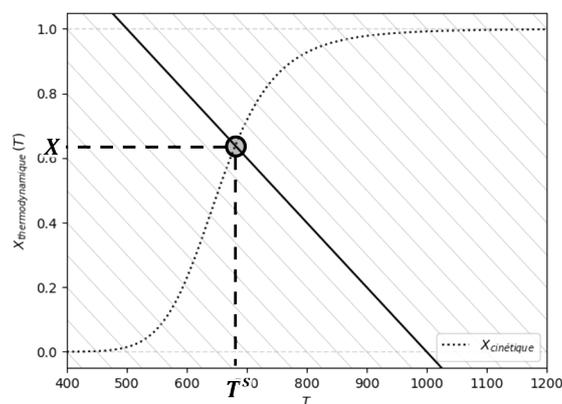
$$g(T^s) = \underbrace{\frac{\mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T^s}\right)}{1 + \mathcal{A} \times \tau \times \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R} \times T^s}\right)}}_{\text{terme cinétique}} + \underbrace{\frac{\rho_{\text{fluide}} \times c_{p,\text{fluide}} \times (T^s - T^e)}{\Delta_r H^\circ \times C_R^e}}_{\text{terme thermodynamique}} = 0 \quad \xrightarrow{\text{modification de la température}} \quad g(T^s + dT) \neq 0$$

3.4.1. Cas endothermique

Dans le cas endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$), le terme thermodynamique est une fonction décroissante de la température T (en raison du caractère endothermique de la réaction) tandis que le terme cinétique est une fonction croissante de la température T (en raison de la loi d'ARRHÉNIUS). Que le caractère endothermique soit faiblement marqué ($T^s \lesssim T^e$) ou fortement marqué ($T^s \ll T^e$), on n'observe qu'un seul point de fonctionnement :



réaction « faiblement » endothermique; les courbes en gris sont obtenues en faisant varier T_e



réaction « fortement » endothermique; les courbes en gris sont obtenues en faisant varier T_e

Nota : ces distinctions de « faiblement » ou de « fortement » endothermique sont à prendre avec des pincettes. En effet, le coefficient directeur de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$ dépend – certes – du signe et de la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$, mais également de la capacité thermique massique isobare c^p , fluide du fluide utilisé, de sa masse volumique ρ_{fluide} et de la concentration molaire C_R^e en entrée du réacteur. Pour une même réaction chimique, on pourra donc passer du régime « faiblement » endothermique au régime « fortement » endothermique et vice versa en modifiant ces paramètres.

À la température de fonctionnement T^s , les termes $X_{\text{cinétique}}$ et $X_{\text{thermodynamique}}$ sont égaux. Si on augmente la température au sein du réacteur ($T > T^s$), le terme $X_{\text{cinétique}}$ augmente (puisque $X_{\text{cinétique}}$ est une fonction croissante de la température). Cependant, cette élévation de température a deux conséquences :

- ▶ la réaction se produit plus rapidement (d'après la loi d'ARRHÉNIUS) : en conséquence, le terme dH_χ (traduisant la modification d'enthalpie du système sous l'effet de la réaction chimique) augmente en valeur absolue. La réaction mise en jeu étant endothermique, ce terme est négatif et conduit donc à une diminution de l'enthalpie du système. L'accroissement de ce premier phénomène suggère donc à une régulation (diminution) de la température au sein du réacteur;
- ▶ la différence (négative) de température ($T - T^e$) est plus faible (en valeur absolue) que la différence de température ($T^s - T^e$) : en conséquence, le terme dH_ϕ (traduisant l'apport d'énergie thermique au système en raison de la différence

de température entre les réactifs et le contenu du réacteur) diminue en valeur absolue. Les réactifs étant plus chauds que le contenu du réacteur, ce terme est positif et conduit donc à une augmentation de l'enthalpie du système. La diminution de ce second phénomène suggère donc également à une régulation (diminution) de la température au sein du réacteur.

L'évolution des deux contributions (chimique et physique) du terme enthalpique vont donc dans le même sens : dans le cas endothermique, une augmentation de la température au sein du réacteur à partir de la température de fonctionnement T^s conduit à une régulation de cette augmentation de température. De la même manière, on peut montrer qu'une diminution de la température au sein du réacteur ($T < T^s$) conduit également à une régulation de la température et à un retour à la température de fonctionnement T^s .

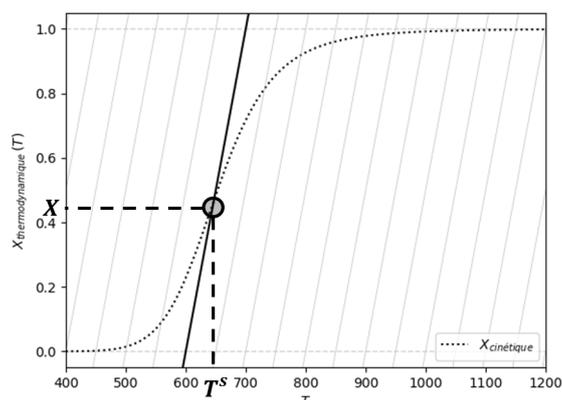


Point de fonctionnement dans le cas d'une réaction endothermique

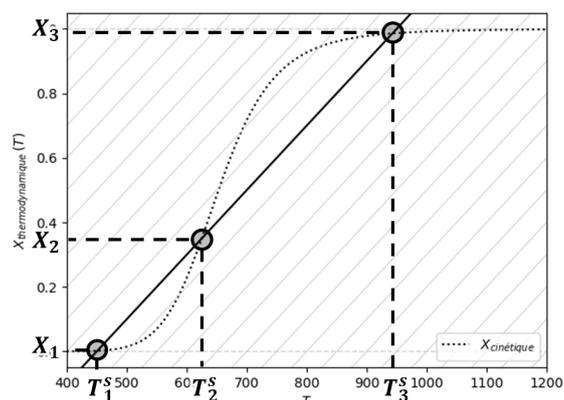
Dans le cas d'une réaction endothermique (réalisée dans un réacteur ouvert adiabatique, isobare, traversé par un fluide de flux volumique constant, en régime stationnaire), il existe un unique point de fonctionnement pour le système. Celui est stable : lors d'une modification de la température interne du réacteur, celui-ci revient spontanément à sa température de fonctionnement.

3.4.2. Cas exothermique

Dans le cas exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$), le terme thermodynamique est une fonction croissante de la température T (en raison du caractère exothermique de la réaction) et le terme cinétique est également une fonction croissante de la température T (en raison de la loi d'ARRHÉNIUS). Selon la pente de la droite $X_{thermodynamique} = f(T)$, on observe deux situations distinctes :



réaction « faiblement » exothermique ; les courbes en gris sont obtenues en faisant varier T_e



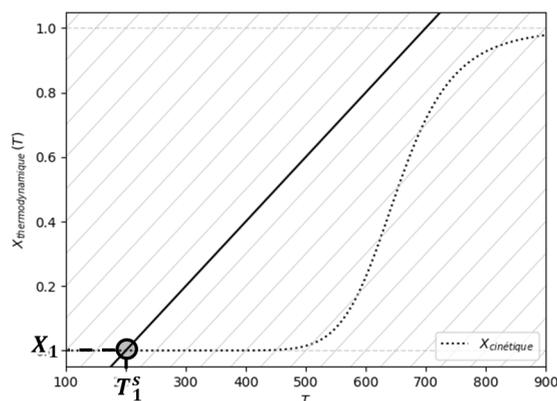
réaction « fortement » exothermique ; les courbes en gris sont obtenues en faisant varier T_e

On constate que deux cas de figure sont alors possibles :

- ▶ un cas « faiblement » exothermique (pente positive et très forte pour la droite $X_{thermodynamique} = f(T)$) : dans ce cas de figure, il existe un unique point de croisement entre les courbes $X_{cinétique} = f(T)$ et $X_{thermodynamique} = f(T)$;
- ▶ un cas « fortement » exothermique (pente positive et très faible pour la droite $X_{thermodynamique} = f(T)$) : dans ce cas de figure, il existe trois points de croisement entre les courbes $X_{cinétique} = f(T)$ et $X_{thermodynamique} = f(T)$ (comme pour le cas faiblement exothermique) :
 - un **point de fonctionnement « froid »** à la température T_1^s pour lequel $X_1 \approx 0$;
 - un **point de fonctionnement « chaud »** à la température T_3^s pour lequel $X_3 \approx 1$;
 - un point de fonctionnement intermédiaire à la température $T_1^s < T_2^s < T_3^s$.

Nota : comme pour le cas endothermique, ces distinctions de « faiblement » ou de « fortement » exothermique sont à prendre avec des pincettes.

Nota : pour des conditions de travail particulières, le cas « fortement » exothermique peut se réduire à un unique point de point de fonctionnement (froid ou chaud, selon le cas) entre les courbes $X_{cinétique} = f(T)$ et $X_{thermodynamique} = f(T)$ – par exemple :



réaction « fortement » exothermique ne présentant qu'un unique point de fonctionnement « froid » dans les conditions de travail; les courbes en gris sont obtenues en faisant varier T_e

On constate que la courbe $C_{X_{\text{thermodynamique}}}$ passe « au-dessus » de la courbe $C_{X_{\text{cinétique}}}$ lorsque $T > T^s$ (augmentation de température à partir de la température de fonctionnement T^s). On peut interpréter ce résultat à partir de l'expression de la fonction $X_{\text{thermodynamique}}$:

$$X_{\text{thermodynamique}} = \frac{\rho_{\text{fluide}}}{C_R^e} \times \frac{C_{p,\text{fluide}}^0}{(-\Delta_r H^\circ)} \times (T - T^e)$$

avec $-\Delta_r H^\circ > 0$ (puisque la réaction est exothermique). La pente de la droite $X_{\text{thermodynamique}} = f(T)$ est donc liée au rapport $c_{p,\text{fluide}}^0 / |\Delta_r H^\circ|$, c'est-à-dire à la compétition entre un terme lié à la capacité du fluide à absorber l'énergie thermique libérée par la réaction ($c_{p,\text{fluide}}^0$) et un terme traduisant la capacité de la réaction à libérer de l'énergie thermique ($|\Delta_r H^\circ|$).

Lorsque $X_{\text{thermodynamique}} > X_{\text{cinétique}}$, cela signifie donc que la capacité du fluide à absorber l'énergie thermique excède la capacité de la réaction à produire cette énergie thermique. On se retrouve donc dans un cas de régulation : une augmentation de la température au sein du réacteur à partir de la température de fonctionnement T^s est contrebalancée par la capacité du fluide à réguler cette augmentation de température. De la même manière, on peut anticiper qu'une diminution de la température au sein du réacteur ($T < T^s$) conduit également à une régulation de la température et à un retour à la température de fonctionnement T^s .

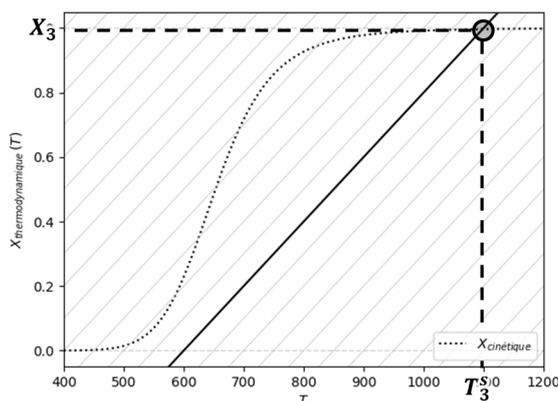


Unique point de fonctionnement dans le cas d'une réaction exothermique

Dans le cas d'une réaction exothermique (réalisée dans un réacteur ouvert adiabatique, isobare, traversé par un fluide de flux volumique constant, en régime stationnaire) ne présentant qu'un unique point de fonctionnement ($T^s, X(T^s)$), celui-ci est stable : lors d'une modification de la température interne du réacteur, celui-ci revient spontanément à sa température de fonctionnement T^s .

Selon le même raisonnement, on constate que les points de fonctionnement « froid » ($T_1^s, X(T_1^s)$) et « chaud » ($T_3^s, X(T_3^s)$) constituent des points de fonctionnement stables.

Dans le cas du point de fonctionnement ($T_2^s, X(T_2^s)$), on constate cette fois que la courbe $C_{X_{\text{thermodynamique}}}$ passe « en-dessous » de la courbe $C_{X_{\text{cinétique}}}$ lorsque $T > T_2^s$ (augmentation de température à partir de la température de fonctionnement T_2^s). Selon le raisonnement détaillé précédemment, cela signifie que la capacité de la réaction à produire de l'énergie thermique excède la capacité du fluide à absorber cette énergie thermique. En conséquence, on se retrouve donc dans un cas d'emballement : une augmentation de la température au sein du réacteur à partir de la température de fonctionnement T^s n'est pas contrebalancée par la capacité du fluide à réguler cette augmentation de température. On observe donc une augmentation de la température au sein du réacteur jusqu'à atteindre la température de fonctionnement $T_3^s > T_2^s$. De la même manière, on peut anticiper qu'une diminution de la température au sein du réacteur ($T < T_2^s$) n'est pas régulée et refroidit le réacteur jusqu'à la température de fonctionnement $T_1^s < T_2^s$.



réaction « fortement » exothermique ne présentant qu'un unique point de fonctionnement « chaud » dans les conditions de travail; les courbes en gris sont obtenues en faisant varier T_e



Plusieurs points de fonctionnement dans le cas d'une réaction exothermique

Dans le cas d'une réaction exothermique (réalisée dans un réacteur ouvert adiabatique, isobare, traversé par un fluide de flux volumique constant, en régime stationnaire) présentant trois points de fonctionnement ($T_1^s, X(T_1^s)$), ($T_2^s, X(T_2^s)$) et ($T_3^s, X(T_3^s)$) tels que $T_1^s < T_2^s < T_3^s$, seuls les points ($T_1^s, X(T_1^s)$) (point de fonctionnement « froid ») et ($T_3^s, X(T_3^s)$) (point de fonctionnement « chaud ») sont stables. À partir du point de fonctionnement de température intermédiaire ($T_2^s, X(T_2^s)$) :

- ▶ un échauffement du système conduit à un emballement, jusqu'à atteindre le point de fonctionnement « chaud » ($T_3^s, X(T_3^s)$);
- ▶ un refroidissement du système conduit à un ralentissement, jusqu'à atteindre le point de fonctionnement « froid » ($T_1^s, X(T_1^s)$).

⇒ Pour s'entraîner : exercice 18.04

3.5. Phénomène d'hystérésis thermique

L'instabilité du point de fonctionnement ($T_2^s, X(T_2^s)$) dans le cas d'un système exothermique admettant trois points de fonctionnement provoque l'apparition d'un phénomène d'**hystérésis thermique**, c'est-à-dire que la température de fonctionnement du système dépend de l'histoire de ce système. Pour comprendre ce phénomène, on considère deux situations :

- ▶ augmentation progressive de la température d'entrée T^e depuis des valeurs faibles : cette situation correspond à l'« allumage » du système (typiquement depuis la température ambiante T_{amb}). On peut déterminer graphiquement le faisceau de points de fonctionnement obtenus lors de l'augmentation de T^e (cf. figure ci-après).

On constate que tant que la température de fonctionnement $T^s(T_e)$ n'a pas dépassé la température de fonctionnement $T_2^s(T_e)$ associée au point de fonctionnement instable ($T_2^s, X(T_2^s)$), le système reste « bloqué » sur son point de fonctionnement froid ($T_1^s, X(T_1^s)$). Le point de fonctionnement chaud ($T_3^s, X(T_3^s)$) n'est atteint que lorsque la température T^e est suffisamment élevée;

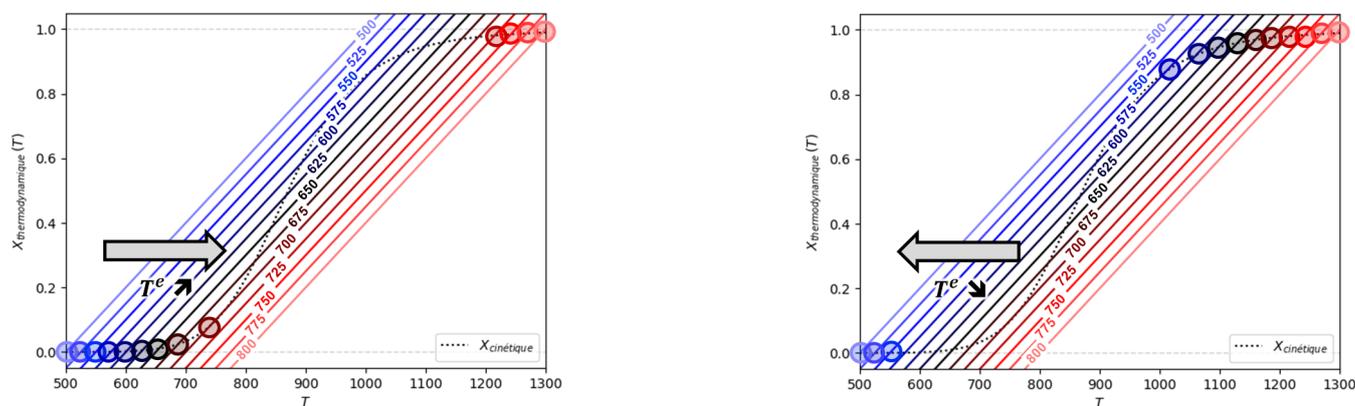


Fig. 4 – températures de fonctionnement successives lors de l'allumage (figure de gauche) et de l'extinction (figure de droite) d'un réacteur (réaction exothermique; système à trois points de fonctionnement) – version en couleurs disponible en ligne

- ▶ diminution progressive de la température d'entrée T^e depuis des valeurs élevées : cette situation correspond à l'« extinction » du système. On peut de nouveau déterminer graphiquement le faisceau de points de fonctionnement obtenus lors de l'augmentation de T^e (cf. figure ci-avant).

On constate que tant que la température de fonctionnement $T^s(T_e)$ n'est pas passée sous la température de fonctionnement $T_2^s(T_e)$ associée au point de fonctionnement instable ($T_2^s, X(T_2^s)$), le système reste « bloqué » sur son point de fonctionnement chaud ($T_3^s, X(T_3^s)$). Le point de fonctionnement froid ($T_1^s, X(T_1^s)$) n'est atteint que lorsque la température T^e est suffisamment faible.

En reportant les températures de fonctionnement $T^s = f(T^e)$ à l'allumage (T^e croissant) et à l'extinction (T^e décroissant), on observe l'apparition d'une **boucle d'hystérésis**, c'est-à-dire d'une zone où l'état du système (ici, le point de fonctionnement « accroché » par le système, à savoir le point de fonctionnement froid ($T_1^s, X(T_1^s)$) ou le point de fonctionnement froid ($T_3^s, X(T_3^s)$)) dépend de l'histoire de ce système :

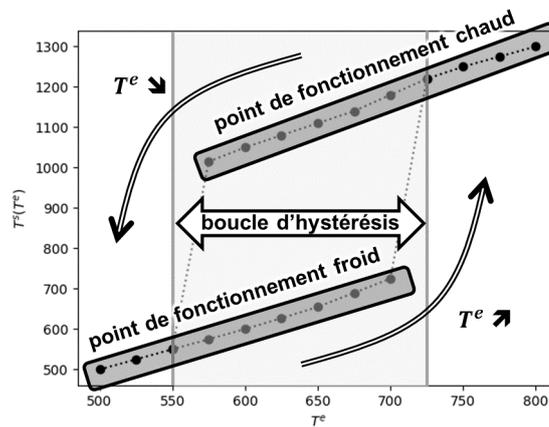


Fig. 5 – ouverture d'une boucle d'hystérésis thermique

Ce phénomène d'hystérésis a deux conséquences importantes pour les applications industrielles :

- ▶ si on souhaite travailler au point de fonctionnement chaud ($T_3^s, X(T_3^s)$), correspondant à un rendement élevé (cas le plus courant) : il sera nécessaire d'augmenter fortement la température d'entrée T^e lors de l'allumage du système afin d'« attraper » le point de fonctionnement chaud ($T_3^s, X(T_3^s)$) (quitte à baisser ensuite la température d'entrée T^e une fois la phase d'allumage terminée). Ce phénomène conduit donc à un surcoût énergétique à l'allumage (d'où l'intérêt de limiter au maximum l'arrêt de ce type de systèmes) ;
- ▶ si on souhaite travailler au point de fonctionnement froid ($T_1^s, X(T_1^s)$), correspondant à un rendement faible (cas typiquement rencontré dans le cas de réaction explosives pour lesquelles la température de fonctionnement T_3^s est supérieure à la température d'explosion $T_{\text{explosion}}$) : si jamais le système s'emballe et qu'on « attrape » le point de fonctionnement chaud ($T_3^s, X(T_3^s)$), il sera nécessaire de refroidir très fortement la température d'entrée du système afin de redescendre jusqu'au point de fonctionnement froid ($T_1^s, X(T_1^s)$). Ce phénomène conduit donc à un risque d'explosion important en cas d'emballement associé à une difficulté d'éteindre le réacteur pour ce type de réactions (d'où l'intérêt de contrôler finement la température pour ce type de réactions, et de prévoir des systèmes permettant de refroidir brutalement le système en cas d'emballement).

À L'ISSUE DE CE COURS

À l'issue de ce cours, je suis capable :

- d'expliquer ce qu'est une opération unitaire, un procédé ;
- d'identifier les opérations unitaires présentes dans un schéma de procédé ;
- de distinguer un réacteur fermé d'un réacteur ouvert ;
- de manipuler les notions relatives aux réacteurs ouverts : surface de contrôle, volume de contrôle, flux (volumiques, massiques, molaires) ;
- de relier les différents flux (volumiques, massiques, molaires) en détaillant les hypothèses effectuées ;
- d'effectuer un bilan de matière sur un réacteur ouvert ;
- de définir le temps de passage d'un réacteur ouvert, et de calculer celui-ci connaissant les caractéristiques de ce réacteur ;
- de définir l'avancement normalisé d'une réaction en réacteur ouvert, et de calculer celui-ci connaissant les caractéristiques de ce réacteur ;
- de commenter l'évolution de l'avancement normalisé en fonction de la température au sein du réacteur ;
- de présenter le réacteur parfaitement agité continu (RPAC) : structure, hypothèses de fonctionnement ;
- de relier les concentrations molaires en entrées et en sortie d'un RPAC (connaissant la loi de vitesse de la réaction mise en jeu) ;
- de présenter le réacteur piston (RP) : structure, hypothèses de fonctionnement ;
- de relier les concentrations molaires en entrées et en sortie d'un RP (connaissant la loi de vitesse de la réaction mise en jeu) ;

- d'effectuer un bilan d'énergie sur un réacteur ouvert ;
- de déterminer le point de fonctionnement d'un réacteur ouvert de manière numérique en résolvant l'équation « $X_{\text{cinétique}}(T_{\text{fonctionnement}}) = X_{\text{thermodynamique}}(T_{\text{fonctionnement}})$ » ;
- de déterminer le point de fonctionnement d'un réacteur ouvert de manière graphique en cherchant le point d'intersection des courbes $C_{X_{\text{cinétique}}}$ et $C_{X_{\text{thermodynamique}}}$;
- de discuter du nombre de points de fonctionnement pour un RPAC selon la nature (endothermique ou exothermique) de la réaction étudiée ;
- de discuter de la stabilité du (des) point(s) de fonctionnement pour un RPAC.

Version corrigée de ce document :

