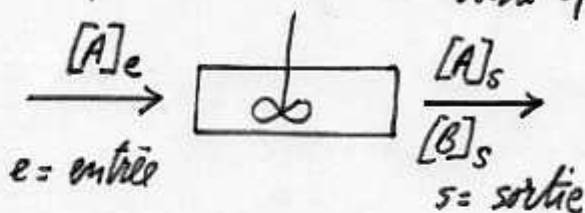


RC 1/1

Réacteurs chimiques

vincent.robert@ens-lyon.fr

cas typique : $A \xrightarrow{k} B$ dans le réacteur
ordre 1



$D = \text{débit (m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$

bilan entre t et $t + dt$: "réaction X"

$$\left[\begin{array}{ccc} \Delta dt [A]_e & - & \Delta dt [A]_s - V k [A]_s dt = dN_A \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{"entrée"} & & \text{"sortie"} \end{array} \right. \quad \text{variation du nombre de moles}$$

"Pour raisonner" : $\Delta dt = dV = \text{volume entrant}$
 $\Delta dt [A]_e = \text{nombre de moles entrantes}$

En régime permanent, $\frac{d}{dt} = 0$ donc $dN_A = 0$

$$\text{d'où } \Delta dt [A]_e - \Delta dt [A]_s = V k [A]_s dt$$

$\uparrow$ "entrée" $\uparrow$ "sortie" $\uparrow$ "transformation"

Notons $kV = \tilde{D} = \text{débit cinétique}$

$$[A]_s = \frac{\tilde{D}}{D + \tilde{D}} [A]_e \quad \text{Si } D \gg \tilde{D}, [A]_s = [A]_e \rightarrow \text{cf TP!}$$

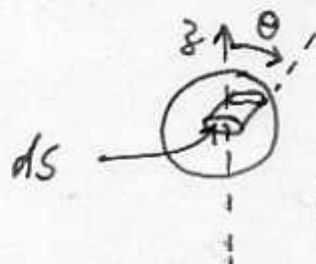
L'étude du régime transitoire passe par la résolution des équations différentielles couplées en $[A]_s$ et $[B]_s$

TC 1/1

Théorie des collisions Calcul de Hertz-Knudsen

vincent.robert@ens-lyon.fr

On cherche le nombre de chocs sur la paroi du ballon.



Soit dz le nombre de particules traversant ds avec une vitesse v .

$$dz = \underbrace{f(v)}_{\text{distribution des vitesses}} \underbrace{v \cdot dt \, ds \cos \theta}_{\text{élément de volume}} \underbrace{dn(\theta)}_{\text{concentration particulière}}$$

$$\frac{dn(\theta)}{n} = \frac{d\Omega}{4\pi} \leftarrow \text{angle solide}$$

On soup, on intègre sur $v = 0 \rightarrow \infty$, $\theta = 0 \rightarrow \frac{\pi}{2}$ (!)

$$\boxed{\frac{dz}{dt \, ds} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}$$

hp: $\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]$: on se compte que les particules dans un sens!
 $dn(\theta) = n \, 2\pi \sin \theta \, d\theta$

Comme $P = n k T$ $\leftarrow$ particulière! $\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi n m k T}} \frac{4\pi R^2}{\text{surface du ballon}}$

Egalité de chocs intermoléculaires et avec la paroi?

$$3 \frac{1}{2} \sigma_{AA} \bar{v}_A n_A^2 \times \underbrace{\frac{4}{3} \pi R^3}_{\text{volume}} = \nu$$

$$\boxed{P = \frac{3}{2} n k T}$$

Libre parcours moyen? $\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\nu} = \frac{1}{\nu} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \boxed{\bar{l} = \frac{2}{3} R}$
 La molécule traverse le ballon en effectuant ~ 1 choc!

Théorie du complexe activé

Fonctions de partition

vincent.robert@ens-lyon.fr

translation

$$Z_t = \frac{1}{h^3} \int_{p=-\infty}^{+\infty} \int_{q=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2m}\beta} dp dq \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad p = mv$$

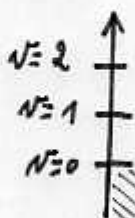
volume dans l'espace des phases (rapel: $dp dq \sim h$!)

$$\left[Z_t = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right]$$

vibration

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} g(n) \quad g(n) = 1$$

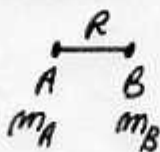
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$



énergie de point zéro = référence d'énergie

$$E_n \rightarrow E_n - E_0 = E_n - \frac{\hbar \omega}{2}$$

$$\left[Z_v = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \sim \frac{k_B T}{\hbar \omega} \text{ (utile pour le cxe activé)} \right]$$

si $\hbar \omega \ll k_B T$ ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ à 300K)rotation

$$Z_r = \sum_{J=0}^{+\infty} g(J) e^{-\beta E_J}$$

$$g(J) = 2J + 1$$

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$

$$\text{avec } I = \mu R^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} R^2$$

$$\left[Z_r = \frac{2 I k_B T}{\hbar^2} \right]$$

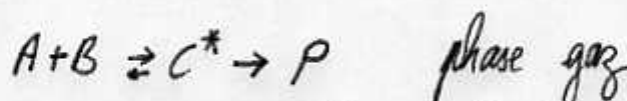
CA 2/3

Théorie du complexe activé Thermo

vincent.robert@ens-lyon.fr

$$K = \prod \left(\frac{q_j^\circ}{\Lambda^3} \right)^{\nu_j} e^{-\Delta E_0 / k_B T} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

q_j° = fonction de partition molaire
du constituant j $\left(\begin{array}{l} \nu_j > 0 \text{ produit} \\ \nu_j < 0 \text{ réactif} \end{array} \right)$



thermo X : $K = \frac{P_{C^*}/P^\circ}{P_A/P^\circ \cdot P_B/P^\circ} = \frac{P_{C^*} \cdot P^\circ}{P_A \cdot P_B} \quad P_j = [j] RT$

donc $[C^*] = \frac{RT}{P^\circ} K [A] [B] \quad (1)$

thermo Y : $K = \frac{\Lambda^3}{q_A^\circ q_B^\circ} \frac{q_{C^*}^\circ}{\Lambda^3} e^{-\beta \Delta E_0} = \frac{k_B T}{h \nu^*} \bar{K} \quad (2)$

→ cinétique $v = \nu^* [C^*] = k [A] [B] \quad \text{vit. spéciale}$

Avec (1) et (2) : $\left[k = \frac{k_B T}{h \nu^*} \frac{RT}{P^\circ} \bar{K} \right]$

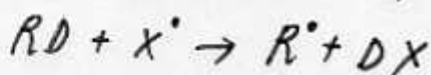
$\frac{RT}{P^\circ} = V_m^\circ = \text{volume molaire}$

et la partie translationnelle $q_{tr}^\circ = \frac{V_m^\circ}{\lambda^3} !$

CA 3/3

Théorie du complexe activé Effet isotopique

vincent.robert@ens-lyon.fr



Le complexe activé a la forme suivante $R \cdots H \cdots X$
 $R \cdots D \cdots X$

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{q_H^{\ddagger}}{q_D^{\ddagger}} \frac{q_{RD}^{\ddagger}}{q_{RH}^{\ddagger}} e^{-\beta(E_H - E_D)}$$

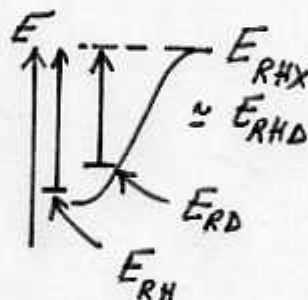
comme $m_R \gg m_D$, $q_{rot,H} \approx q_{rot,D}$

$$q_{tr,H} \approx q_{tr,D}$$

et si $k_B T \ll h\nu$,

$$q_{vib,H \text{ ou } D} \approx 1$$

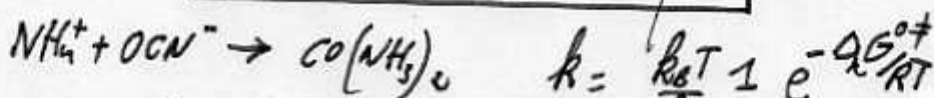
donc $\frac{k_H}{k_D} \approx e^{-\beta(E_H - E_D)}$



$E_H = E_{RHX} - E_{RH}$ et $E_{RHX} \approx E_{RHD}$ car le mode qui différencie les deux états est le mode "mou"
 $\rightarrow h\nu^* \ll h\nu_{\text{autre}}$

d'où $\left[\frac{k_H}{k_D} = e^{0,15 \frac{h\nu_{RH}}{k_B T}} \right]$

Réactivité en solution ionique



et $\Delta G^{\ddagger} = W_{\text{électrostatiques}} + R_{\text{ent}}$

$$W = - \int_{\infty}^{d^*} \frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} dr \quad \left[k_{\text{el}} = \int \left(\frac{1}{r} \right) dr \text{ donne } d^* \right]$$