

## L'enseignement de la cinétique chimique

Une réunion sur l'enseignement de la cinétique chimique en 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycle et dans les Écoles de chimie a eu lieu, à l'ESPCI, le lundi 29 juin 1981, sous le patronage de la Division « Enseignement », de la Société de Chimie Physique.

Il s'agissait de faire le point sur cet enseignement, de coordonner l'action des enseignants et de faire connaître de nombreuses expériences pédagogiques pour les cours, les TD et les TP.

Cette réunion, à laquelle ont participé près de 50 personnes, a regroupé des enseignants et des chercheurs de toute la France ainsi que de la Belgique francophone. Les organisateurs étaient les rapporteurs MM. Lucquin, Dechaux et Perche de Lille ; Niclause et Scacchi de Nancy, Ben Aim de Paris.

La présentation des résumés des exposés des rapporteurs ainsi que des interventions les plus importantes, qui commence dans ce fascicule, s'achèvera dans le numéro de mai de cette revue.

## Définition et mesure de la vitesse de réaction chimique Lois de vitesse

par Michel Niclause

(Professeur à l'I.N.P.L. – E.N.S.I.C. et à l'Université de Nancy I)

À la suite d'un examen critique de nombreux ouvrages et d'un essai de synthèse des documents très intéressants reçus de participants à la présente réunion, il est proposé un mode de présentation d'aspects généraux de la cinétique chimique en second cycle des Universités et dans les E.N.S.I. de chimie, de chimie physique et de génie chimique.

1. La vitesse (instantanée et locale)  $W_j$  de production d'un constituant  $C_j$  (réactif ou produit) dans une réaction chimique est définie comme la quantité de ce corps produite par unité de temps (en mole.s<sup>-1</sup> par ex.), rapportée à une unité d'extensité, qui est généralement :

- l'unité de volume du mélange réactionnel pour une réaction homogène (une seule phase),
- l'unité d'aire interfaciale pour une réaction hétérogène (se déroulant à une interface).

Ainsi, la vitesse  $W_j$  est le débit spécifique de production chimique du constituant  $C_j$ ; l'expression « vitesse » est donc assez impropre, mais elle est consacrée par l'usage.  $W_j$  est une grandeur algébrique (positive si  $C_j$  se forme, négative s'il se consomme), instantanée, locale, fonction d'état du milieu réactionnel.

Dans le cas d'une transformation chimique à une seule stœchiométrie :



les vitesses  $W_j$  de production chimique des divers constituants  $C_j$  sont proportionnelles les unes aux autres, dans les rapports des

coefficients stœchiométriques; par convention, la vitesse de la réaction chimique  $W$  est la valeur unique :

$$W = -\frac{W_{A_1}}{a_1} = -\frac{W_{A_2}}{a_2} = \dots = +\frac{W_{B_1}}{b_1} = +\frac{W_{B_2}}{b_2} = \dots$$

Si la transformation chimique implique plusieurs stœchiométries, il convient évidemment de définir une vitesse  $W$  pour chacune des réactions simultanées.

2. Considérant une transformation chimique réalisée dans un réacteur quelconque, on établit la relation générale du bilan instantané de matière (en débit molaire) pour un constituant  $C_j$ , en écrivant tout simplement que ce qui entre dans le réacteur, plus ce qui se forme par la réaction chimique, s'accumule dans le réacteur ou en sort.

La relation générale ainsi établie est ensuite appliquée à la détermination des vitesses  $W_j$  et de la vitesse  $W$  de réaction chimique à l'aide de réacteurs idéaux (tous isothermes dans l'espace et dans le temps) : réacteur fermé et réacteur semi-fermé de composition uniforme, réacteur ouvert parfaitement agité et réacteur ouvert en écoulement piston (en régime permanent). On obtient ainsi quatre expressions simples de la vitesse  $W$ .

On note que la définition souvent rencontrée de la vitesse de réaction comme dérivée d'une concentration par rapport au temps, n'est pas une définition générale; c'est seulement l'expression de la vitesse dans un réacteur idéal particulier : le réacteur fermé, isotherme, de composition uniforme et à volume réactionnel constant. Elle n'est pas utilisable dans les autres réacteurs; c'est évident dans le cas d'un réacteur ouvert en régime permanent, où rien ne varie en fonction du temps. Au contraire, la définition de la vitesse de réaction chimique donnée au § 1 est générale, car elle ne fait référence à aucun type particulier de réacteur.

Ces mêmes relations du bilan instantané de matière servent, inversement, à l'ingénieur qui doit calculer un réacteur industriel idéal (et l'atelier de fabrication correspondant), connaissant la vitesse de réaction ou, mieux, la loi de vitesse, c'est-à-dire la relation mathématique qui relie quantitativement cette vitesse aux différents facteurs qui influent sur elle.

3. On donne des exemples des formes les plus fréquentes des deux types limites de lois de vitesse de réactions chimiques (homogènes ou hétérogènes) :

- lois macroscopiques (établies empiriquement, sans se soucier des mécanismes réactionnels),
- lois microscopiques (qui synthétisent aussi les résultats cinétiques expérimentaux et, qu'en outre, on retrouve, par le calcul, à partir des mécanismes réactionnels).

Si l'on considère une réaction chimique effectuée en partant d'une charge de réactifs, sa vitesse initiale  $W_0$  (à avancement nul) \* suit généralement une loi relativement simple \*\*.

Mais fréquemment, un produit de la réaction a une influence cinétique sur elle, de sorte que la vitesse courante  $W$  (à avancement non nul) suit une loi plus compliquée, qui peut se mettre sous la forme :  $W = W_* \cdot \varphi$ .

$W_*$  désigne la vitesse courante fictive, c'est-à-dire la vitesse qu'aurait la réaction, à même avancement, si aucun produit n'avait d'effet cinétique;  $W_0$  et  $W_*$  sont représentées par la même fonction des concentrations des réactifs, mais des concentrations initiales pour  $W_0$ , des concentrations courantes pour  $W_*$ .

$\varphi$  est un facteur (égal à 1 à avancement nul), qui est fonction de la concentration courante du produit auto-inhibiteur ou auto-accelérateur et qui devient respectivement inférieur ou supérieur à 1 lorsque l'avancement augmente:

Évidemment, dans le cas, peu fréquent, où aucun produit de la réaction mise en oeuvre. Cette connaissance présente, par ailleurs, à 1 lorsque l'avancement augmente et l'on a :  $W = W_*$ .

4. On souligne enfin l'importance pratique de la cinétique chimique, en considérant le problème du calcul, de l'optimisation et du contrôle des réacteurs chimiques industriels. Les méthodes modernes exigent la connaissance préalable du mécanisme de la réaction mise en oeuvre. Cette connaissance présente par ailleurs beaucoup d'intérêt lorsqu'il s'agit de concevoir et de développer industriellement un procédé chimique; en particulier, le mécanisme fournit des indications sur les possibilités d'accélérer ou de ralentir la réaction et, surtout, de l'orienter sélectivement, ce qui est souvent fondamental dans l'industrie.

Il paraît donc clair que la cinétique chimique est une discipline essentielle pour tous ceux qui, dans les industries chimiques et parachimiques, ont à améliorer des procédés ou à inventer de nouveaux procédés, pour des raisons d'économie d'énergie ou de matière, de lutte contre la pollution ou de changement de matières premières. La cinétique chimique est aussi importante pour ceux qui ont pour mission de comprendre et de maîtriser le fonctionnement des énormes réacteurs naturels, que constituent l'atmosphère et les océans.

\* Dans le cas d'une réaction radicalaire, la vitesse rigoureusement initiale de formation des produits est nulle;  $W_0$  désigne alors plus précisément la vitesse de la réaction dès que les radicaux libres ont pratiquement atteint leurs concentrations quasi-stationnaires.

\*\* Souvent, cette loi est de la forme :  $W_0 = k_0 (A_1)_0^{n_1} (A_2)_0^{n_2} \dots$ , en désignant par  $(A_1)_0$ ,  $(A_2)_0$ , ... les concentrations initiales des réactifs; on dit alors que la réaction admet des ordres initiaux  $n_1$ ,  $n_2$ , ... par rapport aux réactifs.

## Importance du concept de bilan vitesse d'une réaction chimique

par A. Pacault

(Professeur à l'Université de Bordeaux I, Directeur du Centre de recherche Paul Pascal du C.N.R.S.)

### Définition de bilan

La science a fait un terme \* du mot bilan dont quelques définitions suivent :

- « Compte ou mémoire dans lequel un marchand expose ses dettes actives ou passives » (Littré).
- « Le sens du mot a été étendu à d'autres grandeurs que l'argent, on parle de bilan thermique, de bilan nutritif etc. » (Grand Larousse, 1928).

Le terme bilan a la définition essentielle suivante : soit un système

\* Voir la distinction entre terme et mot. J. Cellard, le Monde Dimanche 12.7.81.

repéré dans un référentiel galiléen séparé du milieu extérieur par une surface  $\mathcal{S}$  enveloppant un volume  $\mathcal{V}$ . Le bilan d'une variable strictement extensive \*  $E$  est défini par la relation de définition

$$dE = d_{\text{int}} E + d_{\text{ext}} E$$

On pose donc que toute variation de  $E$  est la somme de la variation  $d_{\text{int}} E$  de  $E$  au sein du système, c'est-à-dire dans le volume  $\mathcal{V}$  et de la variation  $d_{\text{ext}} E$  de  $E$  résultant de ses échanges avec le milieu extérieur à travers la surface  $\mathcal{S}$ .

\* Une variable strictement extensive est une fonction homogène de degré 1 de la masse.