

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_* .

φ 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 $(A_1)_0, (A_2)_0, \dots$ les concentrations initiales des réactifs; on dit alors que la réaction admet des ordres initiaux n_1, n_2, \dots 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

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} .

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

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

Bilan global d'une variable extensive d'un milieu continu

Si le milieu est continu, la relation de définition précédente devient, en utilisant le calcul différentiel et intégral :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \int_V \sigma_E dV + \int_S E d\mathcal{S}$$

- σ_E = quantité de E produite par unité de volume et par unité de temps t appelée source du bilan,
- $\int_V \sigma_E dV = \mathcal{P}_E$ est appelé production de E.
- \mathcal{J}_E = densité de flux de E à travers la surface \mathcal{S} , c'est-à-dire quantité de E traversant, par unité de temps, l'unité de surface suivant sa normale intérieure \underline{n} (sens lié à la convention suivant laquelle est compté positivement tout ce que reçoit le système).

Cette équation devient, en appliquant le théorème d'Ostrogradski* :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \int_V \sigma_E dV - \int_V \nabla \cdot \mathcal{J}_E dV$$

équation donnant le bilan global de E dans un milieu continu.

Suivant la variable E choisie (masse, énergie, ...) σ_E et \mathcal{J}_E ont des ordres tensoriels différents, raison pour laquelle aucune indication tensorielle n'est donnée dans cette équation globale de bilan. Ils devront être indiqués lorsque E sera spécifié. On notera de plus que le théorème d'Ostrogradski ne s'applique qu'à des tenseurs symétriques.

Bilan local d'une variable extensive d'un milieu continu

On appelle bilan local, le bilan global par unité de volume macroscopique homogène ou élément de volume (appelé parfois particule). Appêlons e la variable extensive réduite correspondant à E, c'est-à-dire la variable E par unité de masse, et ρ la masse volumique, ρe est donc la valeur de E par unité de volume macroscopique homogène. La relation

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho e = \sigma_E - \nabla \cdot \mathcal{J}_E$$

est la relation de définition du bilan local de la variable strictement extensive E d'un milieu continu.

Bilan dans un milieu discontinu

Un système discontinu peut être subdivisé en plusieurs sous-systèmes continus auxquels peut être appliquée l'équation de bilan

* L'opérateur ∇ est ici la div. : $\text{div } \mathcal{J}_E = \frac{\partial \mathcal{J}_E}{\partial x} + \frac{\partial \mathcal{J}_E}{\partial y} + \frac{\partial \mathcal{J}_E}{\partial z}$ avec la convention de signe choisie

$$\int_S \underline{a} \cdot d\underline{\mathcal{S}} = - \int_V \text{div } \underline{a} \cdot dV \equiv - \int_V \nabla \cdot \underline{a} \cdot dV$$

\underline{a} : vecteur polaire quelconque.

Voir cette démonstration dans un livre de mathématiques, par exemple, dans Angot, « Compléments de mathématiques » (Masson, 1972), p. 122.

précédente. On introduit des conditions aux interfaces pour tenir compte des discontinuités.

Remarque : on rencontre également, sous le nom d'équation de bilan, l'expression relative à une réaction chimique :

$$\sum v_i A_i = \sum v'_i A'_i \quad \left\{ \begin{array}{l} A_i, A'_i \text{ nature des espèces chimiques} \\ v_i, v'_i \text{ coefficients stœchiométriques} \end{array} \right.$$

qui ne préjuge pas nécessairement du mécanisme réactionnel, mais qui exprime le bilan des masses.

Importance du concept de bilan

Suivant la finesse de la description de l'objet, c'est-à-dire suivant le nombre de variables choisies pour le décrire, le bilan est plus ou moins détaillé.

On remarquera la puissance de ce concept qui est à l'origine de beaucoup de sciences, par exemple

- en électrodynamique, $\nabla \cdot i = 0$ (i = densité de courant) est l'équation de bilan d'un état stationnaire
- en hydrodynamique, l'équation de bilan devient l'équation de Navier-Stokes
- en cinétique chimique, le terme de source de masse du constituant i , σ_{m_i} , définit la vitesse comme on le montre dans le paragraphe suivant.

Enfin, l'expression même du bilan permet de définir, sans ambiguïté, les variables conservatives comme des variables ayant une source nulle. Trois axiomes généraux prennent ainsi une forme lapidaire.

Dans un espace newtonien, les sources de la masse, de l'énergie totale et de la quantité d'électricité sont nulles. Ces trois grandeurs sont conservatives.

La vitesse d'une réaction chimique

Le bilan de masse

La masse est une grandeur strictement extensive et conservative ($\sigma_m = 0$). L'équation locale de bilan de la masse totale d'un système est donc :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = - \nabla \cdot \mathcal{J}_m = - \nabla \cdot \rho \underline{v}$$

car $\sigma_m = 0$, \underline{v} étant la vitesse du centre de gravité de l'élément de volume. Si le système est le siège de réactions chimiques entre des espèces chimiques i , l'équation de bilan local s'écrit pour chaque espèce chimique :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_i = \sigma_{m_i} - \nabla \cdot \rho_i \underline{v}_i \quad \text{avec} \quad \sigma_m = \sum_i \sigma_{m_i} = 0$$

• $\rho_i = \rho x_i$; ρ = masse volumique du système; x_i = fraction massique du constituant i ; \underline{v}_i = vitesse du centre de gravité de l'élément de volume du constituant i .

• σ_{m_i} = masse du constituant i produit par unité de temps et par unité de volume.

Cette définition est exactement celle de la vitesse d'une réaction chimique W_i . Suivant le type de réacteur où se produit la réaction chimique, la vitesse de réaction prend des expressions différentes comme le montre M. Niclause.