

Présentation unifiée de la vitesse de réaction indépendamment du type de réacteur utilisé (fermé/ouvert)

par F. ROUQUÉROL

C.N.R.S. - C.T.M., 26 rue du 141^{ème} R.I.A., 13003 Marseille
et G. SCACCHI

E.N.S.I.C. - 1, rue de Grandville, 54042 Nancy Cedex

NOTE DE LA RÉDACTION

Cette contribution explicite une proposition de modification des règles de l'U.I.C.P.A. concernant la définition de l'avancement de la réaction chimique. Le bulletin donne généralement les règles de l'U.I.C.P.A., une fois qu'elles ont été adoptées. Il nous est apparu important de soumettre cette contribution à nos lecteurs, car comme il s'agit d'un texte à l'étude dans les instances de l'U.I.C.P.A., sur une question importante, c'est en quelque sorte une règle en cours d'élaboration. Cela permet d'illustrer «en temps réel, comment s'élaborent les règles en chimie (une règle, une convention n'ont pas toujours existé et n'existeront pas toujours...) et cela peut permettre à nos lecteurs intéressés de donner leur point de vue sur ce texte à l'étude. Adresser le courrier directement aux deux auteurs».

1. INTRODUCTION

La définition de la vitesse de réaction v , recommandée par l'IUPAC¹ [1] est donnée en fonction de la dérivée par rapport au temps de l'avancement de réaction divisée par le volume :

$$v = \frac{\dot{\xi}}{V}$$

où la grandeur $\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$ est appelée «vitesse de conversion» et V est le volume occupé par le système réactionnel. Par ailleurs l'IUPAC indique que la vitesse de réaction ne peut être définie que pour une réaction pour laquelle les coefficients stœchiométriques ont été précisés et sont

indépendants du temps - c'est-à-dire pour une réaction « isolée » - et que l'expression :

$$v = \frac{1}{\nu(B)} \frac{dc(B)}{dt}$$

ne peut être utilisée que dans le cas où le volume du système réactionnel V reste constant et où la variation de concentration de l'espèce B ne doit être due qu'à la réaction chimique considérée. L'IUPAC indique aussi que lorsque la réaction chimique est effectuée en réacteur ouvert, à flux de matière, il faut tenir compte de la variation de concentration due aux débits de matière entrant et sortant du réacteur. Notons enfin que la dérivée par rapport au temps de la concentration d'une substance B participant à une réaction chimique est notée $r(B)$ ou $\nu(B)$ par l'IUPAC :

$$r(B) = \frac{dc(B)}{dt}$$

et appelée «vitesse de changement de concentration due à la réaction chimique».

Il est donc clair que **la dérivée par rapport au temps de la concentration d'une espèce B participant à une réaction chimique ne peut être utilisée pour définir la vitesse de cette réaction que dans le cas très particulier** où la réaction chimique isolée est effectuée dans un réacteur fermé, idéal (parfaitement agité) et lorsque le volume du système réactionnel ne varie pas en fonction du temps. Dans le cas où la réaction est effectuée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent, c'est-à-dire dans le cas où les concentrations des espèces présentes dans le réacteur ne varient pas en fonction du temps, la vitesse de réaction ne peut plus être mesurée à partir de la dérivée de ces concentrations par rapport au temps [2].

Il nous est apparu utile de revenir sur les notions fondamentales d'équation stœchiométrique et d'avancement de réaction, cette dernière grandeur ayant été définie par l'IUPAC [3] - implicitement - dans le cas d'un système fermé [4]. Nous proposons² une définition plus générale de l'avancement de réaction, valable pour les systèmes fermés et les systèmes ouverts, afin de **définir la vitesse de réaction** à partir de la dérivée de l'avancement, par rapport au temps, **indépendamment de la nature du réacteur dans lequel est effectuée sa mesure et indépendamment des conditions de fonctionnement du réacteur.**

Nous présentons ensuite le **principe de la mesure de la vitesse de transformation chimique d'une espèce à partir des équations de bilan de matière**, valable dans le cas général, quel que soit le réacteur utilisé (ouvert ou fermé). Nous envisageons deux cas particuliers :

- le cas des réacteurs fermés parfaitement agités,
- le cas des réacteurs ouverts, à flux de matière, également parfaitement agités et fonctionnant en régime permanent.

2. RAPPELS ET DÉFINITIONS

2.1. Équation stœchiométrique d'une réaction chimique

Lorsque des réactifs A, B... sont transformés chimiquement en produits différents P, S... **par une réaction unique**, la loi des proportions définie indique que, pour toute substance B participant à la réaction, les quantités de substance B transformées par la réaction, notées $|\Delta_r n(B)|$, sont dans des proportions définies : elles sont données par l'expérience. Ainsi, par exemple, dans le cas de l'attaque de l'aluminium par l'acide chlorhydrique, l'expérience montre que :

$$\frac{|\Delta_r n(\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+)|}{|\Delta_r n(\text{A1})|} = 3 \quad \frac{|\Delta_r n(\text{A1}_{\text{aq}}^{3+})|}{|\Delta_r n(\text{A1})|} = 1 \quad \frac{|\Delta_r n(\text{H}_2)|}{|\Delta_r n(\text{A1})|} = \frac{3}{2} \quad (1)$$

On peut encore écrire :

$$\frac{|\Delta_r n(\text{A1})|}{2} = \frac{|\Delta_r n(\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+)|}{6} = \frac{|\Delta_r n(\text{A1}_{\text{aq}}^{3+})|}{2} = \frac{|\Delta_r n(\text{H}_2)|}{3} \quad (2)$$

Soit $v(B)$ le nombre - déterminé expérimentalement - figurant au dénominateur de l'équation 2, pour tout constituant B participant à la réaction chimique. Appelons $\Delta_r \xi$ la valeur commune de tous les rapports figurant dans l'équation (2), soit :

$$\Delta_r \xi = \frac{|\Delta_r n(B)|}{v(B)} \quad (3)$$

Pour tout constituant B participant à la réaction, la masse de substance transformée peut s'écrire :

$$|\Delta_r m(B)| = M(B) \cdot |\Delta_r n(B)| = \Delta_r \xi \cdot v(B) \cdot M(B) \quad (4)$$

où $M(B)$ est la masse molaire de B.

Le principe de la conservation de la matière permet d'écrire que la somme des masses de réactif consommées est égale à la somme des masses de produit formées :

$$\Delta_r m(\text{Al}) + \Delta_r m(\text{H}_3 \text{O}_{\text{aq}}^+) = \Delta_r m(\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}) + \Delta_r m(\text{H}_2) + \Delta_r m(\text{H}_2\text{O}) \quad (5)$$

soit en remarquant que $|\Delta_r n(\text{H}_2\text{O})| = |\Delta_r n(\text{H}_3\text{O}^+)|$, en tenant compte des équations (3) et (4) et à conditions que $\Delta_r \xi \neq 0$:

$$2 M(\text{Al}) + 6 M(\text{H}_3 \text{O}_{\text{aq}}^+) = 2 M(\text{Al}^{3+}_{\text{aq}}) + 3 M(\text{H}_2) + 6 M(\text{H}_2\text{O}) \quad (6)$$

La relation (6), appelée «**équation stœchiométrique**», traduit le bilan massique d'une réaction chimique ; elle est écrite habituellement en omettant le symbole M et en faisant figurer à gauche du signe = les réactifs et à droite les produits de la réaction, soit :

$$2 \text{Al} + 6 \text{H}_3 \text{O}_{\text{aq}}^+ = 2 \text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 3 \text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \quad (7)$$

L'équation (7) peut aussi s'écrire :

$$0 = -2 \text{Al} - 6 \text{H}_3 \text{O}_{\text{aq}}^+ + 2 \text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 3 \text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$$

Appelons «**coefficient stœchiométrique de B**» la valeur numérique $v(\text{B})$ affectée du signe + lorsque B est un produit de réaction et du signe – lorsque B est un réactif. L'utilisation de tels *coefficients stœchiométriques algébriques* est recommandée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée [3].

Pour l'ensemble des constituants B participant à la réaction chimique, l'équation stœchiométrique s'écrit :

$$0 = \sum_{\text{B}} v(\text{B}) \text{ B} \quad (8)$$

Remarques

- Les grandeurs $v(\text{B})$ sont appelées «stoichiometric numbers» par les anglo-saxons [3] pour souligner qu'il s'agit de nombres sans dimension.
- Pour une réaction donnée, l'ensemble des coefficients $v(\text{B})$ n'est défini qu'à une constante multiplicative près.

2.2. Avancement de réaction

La valeur commune de tous les rapports $\frac{|\Delta_r n(B)|}{\nu(B)}$ introduite dans l'équation (3) ne dépend pas de la nature du constituant choisi, qu'il soit réactif ou produit. Par contre, cette valeur dépend de la valeur choisie pour les coefficients stœchiométriques $\nu(B)$ qui doivent être explicités dans l'équation stœchiométrique (8) caractérisant la réaction.

La grandeur $\Delta_r \xi$ a la dimension d'une quantité de matière puisque $\nu(B)$ est un nombre algébrique sans dimension. L'unité qui permet de la mesurer dans le Système International est la mole.

Si la variation de la quantité de substance B transformée est comptée algébriquement - comme les coefficients stœchiométriques - c'est-à-dire positivement pour tout produit de réaction, et négativement pour tout réactif, la grandeur $\Delta_r \xi$ est toujours positive. La relation (3) peut s'écrire :

$$\Delta_r \xi = \frac{\Delta_r n(B)}{\nu(B)} \quad (9)$$

La relation (9) - qui est valable tout au long de la réaction chimique - indique que la variation de la grandeur ξ mesure la quantité transformée, $\Delta_r n(B)$, de toute substance B ayant participé à la réaction, lorsque celle-ci **avance**. La variable ξ apparaît comme une variable d'état chimique, permettant de caractériser l'«état d'avancement» d'un système chimique susceptible de se transformer au même titre que le volume V qui caractérise l'état physique de ce système ; cette variable est appelée par l'IUPAC [2] **«avancement de réaction»**^{3,4}. La variation de l'état d'avancement ξ est donc mesurée par la quantité transformée de toute substance B participant à la réaction, divisée par son coefficient stœchiométrique⁵.

*Cette relation (9) que nous proposons comme relation de définition de la variable ξ , est valable pour toute réaction, indépendamment du réacteur (ouvert ou fermé) dans lequel celle-ci est effectuée, à condition de bien préciser (par la notation $\Delta_r n(B)$) que la variation de la quantité $n(B)$ de toutes substance B, **présente** dans le réacteur, n'est due qu'à sa transformation chimique.*

La relation (9) appliquée entre le début (I) et la fin de la réaction (F) s'écrit :

$$\left(\frac{\Delta_r n(B)}{\Delta_r \xi} \right)_I^F = \nu(B)$$

Dans le cas particulier où, au début de la réaction, le système chimique ne contient que les réactifs (et aucun produit de réaction), on peut poser : $\xi_I = 0$. Avec cette convention, la quantité $n(B)$ de toute substance **présente** dans un **réacteur fermé**, transformée chimiquement dans la réaction caractérisée par la variable ξ s'écrit :

$$n_F(B) = n_I(B) + \nu(B) \xi_F$$

Lorsque la réaction se produit entre deux états d'avancement de la réaction infiniment voisins, la variation $d\xi$ s'exprime en fonction de la variation $dn(B)$ de quantité de toute substance B, due uniquement à sa transformation chimique par la réaction caractérisée par son équation stœchiométrique (8), soit :

$$d\xi = \frac{dn(B)}{\nu(B)} \quad (10)$$

où $n(B)$ ne représente la quantité de toute substance B, **présente** dans le réacteur, que dans le cas particulier où le réacteur est fermé. Nous verrons - dans le paragraphe suivant - que dans le cas d'un système ouvert, la quantité $n(B)$, de toute substance **présente** dans le réacteur ouvert peut varier, non seulement du fait de la réaction chimique, mais aussi du fait que le système ouvert échange de la matière avec l'extérieur.

A l'inverse, pour toute substance B qui se transforme dans la seule réaction chimique, caractérisée par son équation stœchiométrique (8) et par la variable ξ , la variation $dn(B)$ de quantité de toute substance B, due uniquement à la réaction chimique s'écrit :

$$dn(B) = \nu(B) \cdot d\xi$$

ou encore :

$$\frac{\partial n(B)}{\partial \xi} d\xi = \nu(B) d\xi \quad (11)$$

pour insister sur le fait que la variation $dn(B)$ n'est due qu'à la réaction chimique.

– La comparaison de la relation (11) et de la relation (9) permet de noter que :

$$\frac{\partial n(B)}{\partial \xi} = v(B) = \frac{\Delta_r n(B)}{\Delta_r \xi}$$

– Ainsi, la dérivée partielle de la grandeur $n(B)$, par rapport à la variable ξ , exprime la variation de cette grandeur, $\Delta_r n(B)$, rapportée à l'unité d'avancement de réaction (soit pour $\Delta_r \xi = 1 \text{ mole}^{6, 7}$).

La variable ξ est une variable extensive dont la valeur dépend des quantités initiales de réactif mises en jeu. C'est pourquoi, pour caractériser l'état d'avancement ou encore le *taux d'avancement* de la réaction, on est amené à définir la *variable intensive* α , que l'on peut appeler **degré de réaction**, telle que :

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

en prenant $\xi_1 = 0$ au début de la réaction, lorsque le système ne contient aucun produit de réaction et où $\xi_{\max}$ est la valeur maximale de l'avancement de réaction qui peut être calculée théoriquement à partir de la quantité initiale de réactif minoritaire (ou limitant) noté L :

$$\xi_{\max} = \frac{n_0(L)}{|v(L)|}$$

Dans ces conditions, les valeurs que peut prendre α sont telles que :

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Remarques

– La grandeur α ainsi introduite n'a pas de dimension et correspond bien à un degré (ou taux) d'avancement.

– Il est important de noter que la valeur $\xi_{\max}$ n'est pas nécessairement atteinte lorsque la réaction s'arrête. En effet la vitesse de réaction s'annule lorsque le système atteint un équilibre thermodynamique, pour la valeur ξ_{eq} qui rend minimum le potentiel thermodynamique du système chimique : si cela se produit avant que la réaction soit complète, on a dans ce cas $\xi_{\text{eq}} < \xi_{\max}$. Ce n'est que dans le cas où $n_{\text{eq}}(L) \equiv 0$ que $\xi_{\text{eq}} = \xi_{\max}$.

– La grandeur α est très utilisée en cinétique hétérogène ; toutefois, en cinétique homogène, cette grandeur ne conduit à une expression simple

des quantités de matière que dans le cas très particulier où les réactifs sont utilisés en proportions stœchiométriques.

2.3. Transformation d'une espèce par un ensemble de réactions chimiques

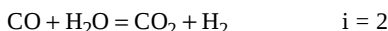
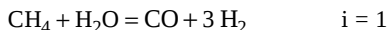
Lorsqu'une substance B peut être transformée dans plusieurs réactions chimiques i caractérisées chacune par son équation stœchiométrique :

$$0 = \sum_B \nu(B, i) B \quad (11)$$

où $\nu(B, i)$ est le coefficient stœchiométrique de la substance B dans la $i^{\text{ème}}$ réaction, la quantité de B transformée chimiquement, $dn(B)$, pendant le temps dt , s'écrit :

$$dn(B) = \sum_i \nu(B, i) d\xi_i \quad (12)$$

où ξ_i est l'avancement de la $i^{\text{ème}}$ réaction. Ainsi, dans l'exemple donné dans [10] concernant la réaction du méthane avec la vapeur d'eau, celle-ci intervient dans les deux réactions suivantes :



Dans ces conditions, on peut écrire pour les différentes substances transformées :

$$dn(\text{CO}) = d\xi_1 - d\xi_2$$

$$dn(\text{H}_2) = 3 d\xi_1 + d\xi_2$$

$$dn(\text{H}_2\text{O}) = - (d\xi_1 + d\xi_2)$$

2.4. Définitions

a) Vitesse de transformation d'une substance B

Appelons **«débit molaire de transformation de B»**, que nous notons $\Phi_r(B)$, la grandeur :

$$\Phi_r(B) = \frac{dn(B)}{dt} \quad (13)$$

où la variation de quantité de toute substance B, $dn(B)$, n'est due qu'à sa transformation chimique (dans une ou plusieurs réactions). Ce débit

est une *grandeur extensive* qui dépend de la taille du système réactionnel considéré. Il est évident que la quantité de matière transformée par unité de temps est extrêmement différente selon que la réaction est effectuée dans un réacteur de laboratoire dont le volume est de l'ordre de quelques dizaines de cm^3 ou dans un réacteur industriel dont le volume est de l'ordre de plusieurs m^3 . C'est pourquoi habituellement on rapporte ce débit à une autre grandeur extensive. En cinétique homogène où les réactifs font partie d'une seule phase, cette grandeur extensive est le volume.

Dans le cas le plus général où la composition chimique du système réactionnel n'est pas uniforme dans tout le réacteur, la vitesse à laquelle se transforme la substance B varie d'un point à l'autre du réacteur et ne peut être définie que pour la quantité de substance B transformée dans l'élément de volume dV , soit :

$$r(\text{B}) = \frac{d}{dt} \left[\frac{dn(\text{B})}{dV} \right] = \frac{d\Phi_r(\text{B})}{dV}$$

Dans le cas le plus simple où la composition chimique du système réactionnel est uniforme dans tout le réacteur, la **«vitesse de transformation de la substance B»** peut être définie pour tout le volume V occupé par le système réactionnel selon :

$$r(\text{B}) = \frac{\Phi_r(\text{B})}{V} = \frac{1}{V} \frac{dn(\text{B})}{dt} \quad (14)$$

où la variation de quantité de toute substance B, $dn(\text{B})$, n'est due qu'à sa transformation chimique.

La vitesse de transformation de B est une grandeur algébrique (comme $\Delta_r n(\text{B})$ et $\Phi_r(\text{B})$). Elle est positive pour un produit de réaction : dans ce cas on parle aussi de «*vitesse de formation (ou de production) de B*». Elle est négative pour un réactif : dans ce cas la grandeur positive « $-r(\text{B})$ » peut être appelée «*vitesse de consommation de B*» [11, 12].

La vitesse de transformation de B est une grandeur instantanée qui exprime la quantité de substance B transformée par unité de temps et par unité de volume, en tout point du réacteur.

b) Vitesse de réaction

Lorsque les différentes substances B sont transformées chimiquement dans une *réaction unique - dite «réaction isolée»* - caractérisée par une équation stœchiométrique indépendante du temps, la réaction considérée avance à une vitesse qui s'exprime à partir de la dérivée de l'avancement de réaction par rapport au temps :

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} \quad (15)$$

Cette dérivée, appelée **«vitesse de conversion»** par l'I.U.P.A.C.⁸ [1] est par définition «la **vitesse d'avancement**» ; c'est une grandeur extensive qu'il faut diviser par une autre grandeur extensive pour définir ainsi une vitesse **spécifique** de la réaction.

Dans le cas le plus simple où tous les constituants de la réaction chimique font partie d'une seule phase de composition uniforme dans tout le volume V, il est commode de définir la **vitesse de réaction (volumique)**⁸ selon :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu(B)} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(B)}{dt} \quad (16)$$

où la variation de quantité de toute substance B, $dn(B)$, n'est due qu'à sa transformation chimique dans la réaction considérée.

La vitesse de réaction (volumique), définie pour les réactions homogènes, est une *grandeur instantanée* qui mesure la quantité de toute substance B transformée par la réaction chimique considérée, par unité de temps et par unité de volume, divisée par son coefficient stœchiométrique $\nu(B)$. Elle caractérise la réaction chimique symbolisée par son équation stœchiométrique (8) qu'il convient de préciser. Sa valeur ne dépend pas de la nature du constituant considéré (réactif ou produit).

Pour la réaction chimique isolée, caractérisée par son équation stœchiométrique (8), la vitesse de réaction (volumique) peut s'exprimer à partir de la vitesse de transformation de tout constituant B participant à la réaction chimique selon :

$$v = \frac{r(B)}{\nu(B)} \quad (17)$$

Ainsi pour la réaction chimique précédente caractérisée par l'équation stœchiométrique (7), on peut écrire :

$$v = -\frac{1}{2V} \frac{dn(\text{Al})}{dt} = -\frac{1}{6V} \frac{dn(\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+)}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dn(\text{Al}_{\text{aq}}^{3+})}{dt} = \frac{1}{3V} \frac{dn(\text{H}_2)}{dt}$$

Dans ces relations, les quantités $dn(B)$ sont les quantités de substance B transformées par la réaction chimique, dans le volume V , pendant le temps dt .

Remarques

– La vitesse de réaction est - par définition - une grandeur qui est toujours positive (comme l'est la grandeur $\dot{\xi}$).

– Pour les réactions hétérogènes se produisant à l'interface entre deux phases, on pourrait diviser la vitesse de conversion par l'aire interfaciale. Celle-ci est rarement connue. C'est pourquoi on utilise souvent une vitesse de réaction définie à partir du degré d'avancement selon :

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\xi_{\text{max}}} \frac{d\xi}{dt}$$

Cette vitesse a pour dimension l'inverse d'un temps.

3. MESURE DE LA VITESSE DE RÉACTION

3.1. Bilans de matière dans un réacteur parfaitement agité

La mesure des quantités de substances B transformées chimiquement pendant le temps dt , dans un réacteur de volume V , soit $\Phi_r(B) dt$, nécessite de faire à chaque instant le bilan de matière traduisant la conservation de la matière pour chaque espèce B présente dans le réacteur.

Soit $n_t(B)$ et $n_{t+dt}(B)$, les quantités de toute substance présentes dans le réacteur aux instants t et $t + dt$. Soit $F_e(B)$ et $F_s(B)$, les débits molaires instantanés de substance B entrant ou sortant du réacteur [10].

Dans le cas général, la quantité de toute substance B présente dans le réacteur, $n(B)$, varie à chaque instant d'une quantité $dn(B)$ ($= n_{t+dt}(B) - n_t(B)$), non seulement du fait de la réaction chimique

($= \Phi_r(B) dt$) mais aussi du fait que le système est ouvert et peut échanger avec l'extérieur une certaine quantité de substance ($= (F_e(B) - F_s(B)) dt$). Dans ces conditions, pour toute espèce B, présente dans le réacteur, le bilan instantané de matière s'écrit :

$$n_{t+dt}(B) - n_t(B) = dn(B) = F_e(B) dt - F_s(B) dt + \Phi_r(B) dt \quad (18)$$

Cette équation est tout à fait générale et peut s'appliquer à n'importe quel type de réacteur. Sa résolution est facilitée dans le cas d'un réacteur idéal dans lequel la composition de la phase réactionnelle est uniforme dans tout le volume V. Dans ce cas, compte tenu de la relation (14), la vitesse de transformation de B s'écrit à chaque instant :

$$r(B) = \frac{1}{V} \left[F_s(B) - F_e(B) + \frac{dn(B)}{dt} \right] \quad (19)$$

Dans cette relation, $dn(B)$ est la variation de la quantité de toute substance B **présente** dans le réacteur pendant le temps dt .

Si $\frac{dn(B)}{dt} > 0$ la substance B s'accumule dans le réacteur.

Si $\frac{dn(B)}{dt} < 0$ le système réactionnel s'appauvrit en substance B.

Si $\frac{dn(B)}{dt} = 0$ la quantité de substance B présente à chaque instant dans le réacteur est constante : sa concentration est stationnaire.

3.2. Cas d'un réacteur fermé

Dans le cas particulier où il n'y a pas d'échange de matière entre le réacteur et l'extérieur :

$$F_e(B) = F_s(B) = 0$$

L'équation (19) se simplifie et s'écrit, pour toute espèce B présente dans le réacteur [10] :

$$r(B) = \frac{1}{V} \frac{dn(B)}{dt} \quad (20)$$

Il s'ensuit que, dans le cas très particulier du réacteur fermé, la quantité $dn(B)$ de substance B transformée (cf. eq. 14) est égale à la

variation de la quantité de substance B présente dans le réacteur à chaque instant (cf. eq. 20) :

$$dn(B) = dn(B)$$

Soit $c(B)$ la concentration molaire instantanée de chaque espèce B présente dans la phase réactionnelle, identique en tout point du réacteur ; l'équation (20) peut s'écrire :

$$r(B) = \frac{1}{V} \frac{d[c(B) \cdot V]}{dt} \quad (21)$$

Dans le cas particulier où le volume V occupé par la phase réactionnelle reste constant pendant la transformation chimique, l'expression (21) se simplifie selon :

$$r(B) = \frac{dc(B)}{dt} \quad (22)$$

Cette équation est valable uniquement dans le cas particulier où la réaction est effectuée dans un *réacteur fermé, parfaitement agité, lorsque le volume occupé par la phase réactionnelle reste constant*. Si de plus, la substance B est transformée dans une réaction chimique unique symbolisée par son équation stœchiométrique (8), la *vitesse de réaction* peut être exprimée par la relation :

$$v = \frac{1}{\nu(B)} \frac{dc(B)}{dt} \quad (23)$$

Ainsi la vitesse d'une réaction est mesurée par la dérivée de la concentration d'une substance B présente dans le réacteur uniquement dans le cas particulier où :

- la substance B est transformée dans une réaction chimique unique caractérisée par une équation stœchiométrique indépendante du temps,
- la phase réactionnelle est contenue dans un réacteur fermé parfaitement agité,
- le volume V occupé par la phase réactionnelle ne varie pas pendant la réaction chimique.

Remarque importante

Notons que dès qu'une substance B se transforme chimiquement, sa vitesse de transformation, $r(B)$, peut être définie à partir des équations (20) et (22), même si on ne connaît pas le bilan stœchiométrique de la (ou des) réaction(s) dans laquelle la substance B intervient. Par contre, on ne peut définir puis mesurer une vitesse de réaction à l'aide de l'équation (23) que pour une réaction isolée caractérisée par son équation stœchiométrique [8].

3.3. Cas d'un réacteur ouvert, à flux de matière, parfaitement agité et fonctionnant en régime permanent

Considérons un réacteur ouvert, à flux de matière, parfaitement agité, dans lequel les débits molaires de substance B entrant et sortant du volume V du réacteur sont $F_e(B)$ et $F_s(B)$. Si le réacteur fonctionne en régime permanent, la substance B ne s'accumule pas dans le réacteur et la quantité de B présente dans le réacteur reste constante : le dernier terme de l'équation (19) s'annule. Il vient alors :

$$r(B) = \frac{1}{V} [F_s(B) - F_e(B)] \quad (24)$$

où V est le volume occupé par la phase réactionnelle. Dans le cas où B ne participe qu'à une seule réaction caractérisée par l'avancement de réaction ξ et la vitesse de conversion $\dot{\xi}$, on peut écrire [10] :

$$r(B) = v(B) \dot{\xi} / V.$$

Habituellement les débits molaires $F_e(B)$ et $F_s(B)$ sont exprimés en fonction des volumes de mélange réactionnel, introduit et extrait du réacteur, par unité de temps, dans lesquels la substance B se trouve respectivement aux concentrations $c_e(B)$ et $c_s(B)$.

Soit $q_e = \left(\frac{\Delta V}{\Delta t} \right)_e = V_m \left(\frac{dn}{dt} \right)_e$ et $q_s = \left(\frac{\Delta V}{\Delta t} \right)_s = V_m \left(\frac{dn}{dt} \right)_s$ (où V_m est le volume molaire) les débits, en volume, de mélange réactionnel entrant et sortant du réacteur. L'équation (24) s'écrit :

$$r(B) = \frac{1}{V} [q_s c_s(B) - q_e c_e(B)] \quad (25)$$

Pour la réaction chimique supposée isolée et symbolisée par son équation stœchiométrique (8), la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{1}{v(B)} \frac{1}{V} [q_s c_s(B) - q_e c_e(B)] \quad (26)$$

Lorsque le réacteur fonctionne en régime permanent, la vitesse de réaction a une valeur constante qui ne dépend que des conditions de fonctionnement du réacteur. Il s'ensuit que l'avancement de la réaction varie linéairement avec le temps : $\xi = v V t$.

Dans ce cas particulier, la vitesse de conversion $\dot{\xi}$ est égale au rapport ξ/t ; sa valeur est imposée par les valeurs des débits, des concentrations des réactifs et du volume du réacteur.

4. CONCLUSION

La variable chimique avancement de réaction, ξ , particulièrement adaptée à l'étude thermodynamique des réactions chimiques, peut être utilisée en cinétique chimique à condition que sa définition soit valable quel que soit le réacteur utilisé. C'est pourquoi nous proposons de *définir l'avancement de réaction à partir de la quantité de substance transformée par la réaction* ; cette définition est en accord avec celle qui est recommandée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) dans le cas où la réaction est effectuée dans un réacteur fermé [1].

L'avancement est une grandeur dimensionnée qui s'exprime en mole dans le Système International. Toutefois cette grandeur extensive n'est pas suffisante en soi pour renseigner sur le **degré d'avancement de la réaction** et sur la **vitesse à laquelle la réaction avance**. C'est pourquoi il est nécessaire de disposer d'autres grandeurs :

- Le *degré de réaction (ou degré d'avancement)* que nous avons introduit est une grandeur sans dimension dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1.
- La *vitesse de conversion (ou vitesse d'avancement)*, définie comme la dérivée de l'avancement par rapport au temps, est une grandeur extensive qui s'exprime en mol/s dans le Système International. Il est utile de définir une *vitesse de réaction spécifique* en divisant cette dérivée par une autre grandeur extensive ; cette dernière peut être le

volume occupé par la phase réactionnelle dans le cas des réactions homogènes ou l'avancement maximal de réaction dans le cas des réactions hétérogènes.

La **mesure de l'avancement de réaction** nécessite au préalable que la réaction soit caractérisée par son équation stœchiométrique. La mesure de la vitesse de réaction repose par principe sur la conservation de la matière dans le réacteur pour lequel il faut nécessairement préciser les conditions de fonctionnement. *Ce n'est que dans le cas particulier d'un réacteur fermé, parfaitement agité, que la vitesse (volumique) d'une réaction isolée s'exprime par la dérivée de la concentration instantanée de toute substance B participant à la réaction, à condition que le volume de la phase réactionnelle ne varie pas pendant la réaction.*

Dans le cas d'un réacteur ouvert, parfaitement agité, fonctionnant en régime permanent, la vitesse de réaction est constante : elle est imposée par les valeurs choisies pour le débit (en volume) et les concentrations des réactifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, I. MILLS, T. CVITAS, K. HOMANN, N. KALLAY and K. KUCHITSU Ed. Blackwell Scientific Publications for International Union of Pure and Applied Chemistry, Oxford, 1988, p. 49.
- [2] G. SCACCHI et D. SCHWEICH, B.U.P. mai 1982, p. 827-850.
- [3] cf. [1], p. 38.
- [4] F. ROUQUÉROL et M. LAFFITE, B.U.P., 674 (1985), 1073-1086.
- [5] «Manuel des Symboles et de Terminologie des grandeurs et des Unités physico-chimiques», Supplément à l'Actualité Chimique, 9 (1982) p. 13.
- [6] Th. de DONDER, Leçons de Thermodynamique et de Chimie-physique, Paris Gauthier-Villars, 1920, p. 117.
- [7] cf. [1], p. 46.
- [8] cf. [1], p. 7.
- [9] M. LAFFITTE et F. ROUQUÉROL, La Réaction Chimique, Masson Paris 1991, Vol. 1, p. 23.

- [10] «Kinetics of composite reaction in closed and open flow systems», Document IUPAC préparé pour publication par J. Villermaux (1992)⁹.
- [11] K.J. LAIDLER, Pure and Appl. Chem. 53 (1981), p. 753-771.
- [12] M. LAFFITTE et F. ROUQUÉROL, La Réaction Chimique, Masson Paris 1991, Vol. 2, p. 149.
- [13] M. SOUSTELLE, Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques, Masson Paris 1990, p. 211.

NOTES

1. Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée. Le sigle I.U.P.A.C. est l'abréviation correspondant à la dénomination anglo-saxonne.
2. Cette proposition - faite à l'IUPAC à l'Assemblée Générale de Hambourg, en août 1991, par l'un d'entre nous en tant que représentante française à la Commission I.2. de Thermodynamique - est actuellement à l'étude.
3. L'expression anglaise «extent of reaction» a été le plus souvent traduite par «avancement de réaction» [5] ; elle pourrait aussi être traduite par «étendue de réaction».
4. La grandeur ξ a été introduite par Th. de DONDER [6], sous l'appellation «degré d'avancement». Le mot «degré» est ici employé dans le sens d'«état», alors que trop souvent il est employé dans le sens de «taux», ce qui peut laisser entendre, à tort, que cette grandeur n'est pas dimensionnée.
5. La relation de définition de l'avancement de réaction proposée par l'IUPAC [3] est écrite :

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n(B)}{\nu(B)}$$

sans qu'il soit explicitement précisé que la variation de la quantité $n(B)$ de substance B présente dans le réacteur n'est due qu'à sa transformation chimique. Cette définition n'est donc rigoureuse que dans le cas d'un réacteur fermé.

6. C'est parce qu'il est très souvent sous-entendu que $\Delta_r \xi = 1$ mole, que le coefficient stœchiométrique :

$$\nu(B) = \frac{\Delta_r n(B)}{1 \text{ mole}}$$

paraît avoir la dimension d'une quantité de matière !

7. En Thermodynamique, l'IUPAC indique [7] que l'indice «r» accolé au symbole « Δ » est utilisé pour noter toute **variation** associée à la réaction chimique. Par ailleurs l'IUPAC indique que si une notation telle que $\Delta_r H$ doit exprimer l'enthalpie intégrale de réaction : $\Delta_r H = H(\xi_2) - H(\xi_1)$, en pratique, ce symbole est habituellement utilisé pour noter cette variation d'enthalpie intégrale divisée par la quantité transformée, c'est-à-dire la variation d'enthalpie intégrale rapportée à l'unité de variation d'avancement de réaction ($\Delta_r \xi = 1$ mole), définie par l'équation :

$$\Delta_r H = \sum_B \nu(B) H(B) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

Même si l'IUPAC ne recommande pas systématiquement l'indice «m» pour noter les grandeurs molaires lorsqu'il n'y a pas de risque d'ambiguïté [8], pour des raisons pédagogiques, nous préférons insister sur le fait que la dérivée partielle par rapport à l'avancement de réaction est une grandeur molaire [9] en écrivant l'indice m :

$$\frac{\partial X}{\partial \xi} = \frac{\Delta_r X}{\Delta_r \xi} = \Delta_r X_m.$$

8. L'IUPAC [1] appelle la grandeur «v», «vitesse de réaction (basée sur la concentration en quantité de substance)». L'appellation plus simple «vitesse de réaction (volumique)» permet d'attirer l'attention sur la grandeur extensive utilisée pour obtenir une grandeur intensive, spécifique de la réaction. L'appellation «vitesse de réaction spécifique est parfois utilisée [13]».
9. On peut se procurer ce document auprès de F. ROUQUÉROL.