

CINÉTIQUE CHIMIQUE

chapitre 1

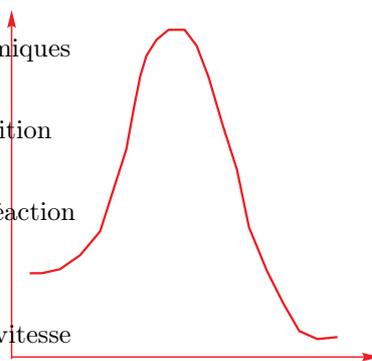
Cinétique formelle

La cinétique est l'étude de la vitesse des processus chimiques. Celle-ci peut être envisagée à deux niveaux : au niveau macroscopique et au niveau moléculaire. Dans le premier cas, on étudie la vitesse de transformation d'un très grand nombre de molécules prises globalement ; on parle de cinétique formelle, qui fait l'objet de ce chapitre. Dans le second cas, on s'intéresse à la vitesse des processus chimiques au niveau d'une molécule ; c'est l'étude du mécanisme de la réaction, qui sera traitée au chapitre suivant.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Plan du chapitre.

1. Vitesse de transformation des espèces chimiques
 - 1.1 Systèmes isolés, fermés et ouverts
 - 1.2 Vitesse d'apparition, vitesse de disparition
 - 1.3 Vitesse spécifique de réaction
2. Étude expérimentale de la vitesse d'une réaction
 - 2.1 Méthodes d'étude
 - 2.2 Les facteurs cinétiques
 - 2.3 Ordre d'une réaction et constante de vitesse
3. Influence de la température
 - 3.1 Faits expérimentaux
 - 3.2 Loi d'Arrhenius
 - 3.3 Interprétation physique de l'énergie d'activation
 - 3.4 Détermination expérimentale de l'énergie d'activation
4. Influence de la concentration ; établissement des lois cinétiques
 - 4.1 Loi cinétique d'une réaction du premier ordre
 - 4.2 Cas des désintégrations radioactives
 - 4.3 Loi cinétique d'une réaction du deuxième ordre
 - 4.4 Méthodes de détermination de l'ordre
5. Étude de réactions complexes
 - 5.1 Réactions parallèles
 - 5.2 Réactions réversibles
 - 5.3 Réactions successives



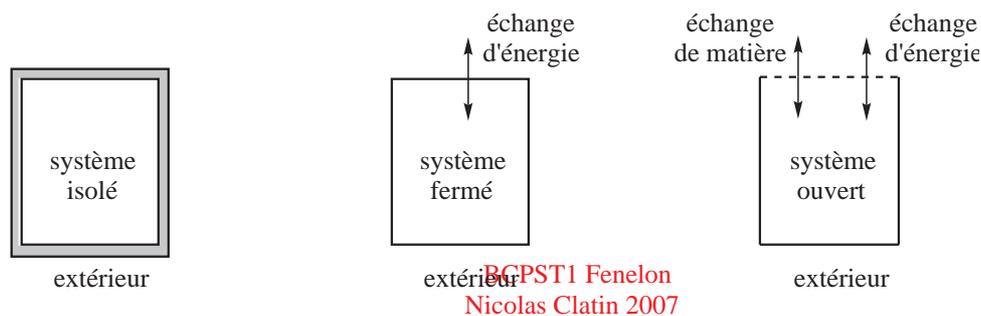
certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Vitesse de transformation des espèces chimiques.

1.1 Systèmes isolés, fermés et ouverts.

En chimie comme en physique, les systèmes peuvent être rangés dans trois catégories différentes, en fonction de la nature des échanges qui ont lieu entre le système et le monde extérieur. Le système auquel on s'intéresse dans ce chapitre est le mélange d'espèces chimiques au sein duquel la réaction étudiée a lieu. Le système en réaction peut être :

- **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur,
- **fermé** s'il échange de l'énergie mais pas de matière avec l'extérieur,
- **ouvert** s'il échange matière et énergie avec l'extérieur.



Un système isolé est irréalisable en pratique, mais on peut s'en approcher en menant la réaction dans un *calorimètre*, sorte de bouteille thermos, aux parois calorifugées et hermétiquement fermées. Il est facile de réaliser un système fermé : ballon, erlenmeyer ou tout autre récipient soigneusement bouché. Les systèmes ouverts sont les plus fréquents : réacteur industriel avec entrée et sortie continue de matière, bécher au cours d'un dosage, et bien entendu tous les systèmes géologiques et biologiques : manteau terrestre, atmosphère, océan, cellule vivante, etc.

Les systèmes ouverts sont nettement plus complexes à étudier que les systèmes fermés, car il faut modéliser le flux de matière qui entre et sort du système. Dans les systèmes fermés, en revanche, il y a **conservation de la matière** au sein du système ; les seules variations de quantité de matière sont alors dues à une réaction chimique.

En première année, on se limite à l'étude des systèmes fermés ; les systèmes ouverts seront abordés en seconde année.

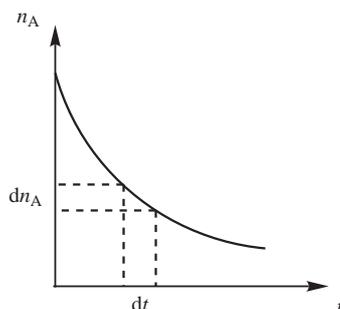
certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1.2 Vitesse d'apparition, vitesse de disparition.

Considérons la réaction de dissociation du tétraoxyde de diazote en phase gazeuse :



Le tétraoxyde de diazote N_2O_4 , noté A, disparaît au cours du temps ; sa quantité dans le milieu réactionnel diminue selon une loi qui a généralement l'allure représentée ci-dessous.

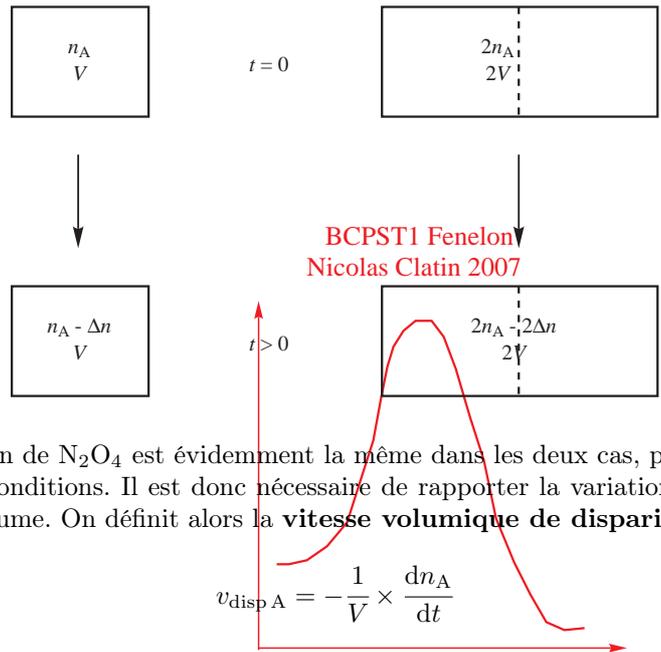


Pendant un intervalle de temps très court dt , le nombre de moles de A varie d'une petite quantité dn_A qui est négative, puisque A disparaît. Le rapport dn_A/dt est donc une mesure de la vitesse de disparition de A.

Géométriquement, elle s'interprète comme la pente de la tangente à la courbe. Il s'agit d'une vitesse instantanée, c'est-à-dire définie à un instant donné, puisque la pente de la courbe n'est pas la même à tous les instants.

Pour des raisons de commodité, on choisit de définir la vitesse de disparition de sorte qu'elle soit positive, ce qui se fait aisément en ajoutant un signe négatif, soit $-dn_A/dt$.

D'autre part, la définition précédente n'est pas satisfaisante pour une raison fondamentale. Supposons qu'on considère un volume V contenant à l'état initial n_0 moles de N_2O_4 , et d'autre part un volume $2V$ contenant à l'état initial $2n_0$ moles de N_2O_4 . Dans les mêmes conditions (même température, même pression, etc), il est évident que dans le même intervalle de temps, il aura disparu 2 fois plus de N_2O_4 dans le deuxième cas que dans le premier. En effet, le volume $2V$ peut être vu comme la juxtaposition de 2 volumes V .



La vitesse de disparition de N_2O_4 est évidemment la même dans les deux cas, puisqu'il se déroule la même réaction dans les mêmes conditions. Il est donc nécessaire de rapporter la variation temporelle de la quantité de matière à l'unité de volume. On définit alors la **vitesse volumique de disparition** :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{1}{V} \times \frac{dn_A}{dt} \quad (1)$$

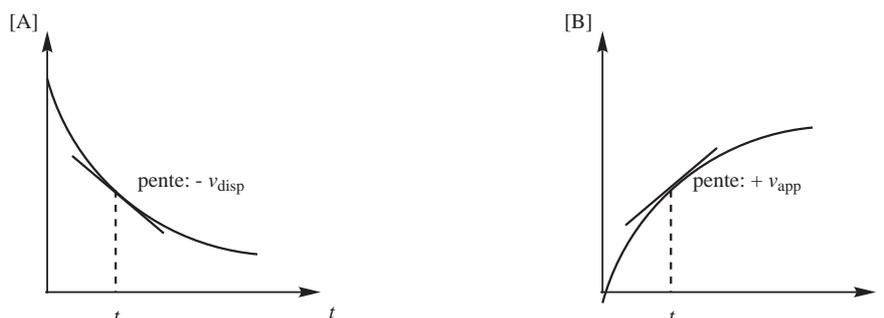
Dans le cas où le volume est constant, on peut le rentrer dans la dérivée. On obtient alors l'expression définitive de la vitesse de disparition, valable pour un système fermé de volume constant :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{d(n_A/V)}{dt} \quad \text{soit} \quad v_{\text{disp A}} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2)$$

Par un raisonnement analogue, on définit la vitesse volumique d'apparition de B, valable pour un système fermé de volume constant :

$$v_{\text{app B}} = +\frac{d[B]}{dt} \quad (3)$$

Les vitesses volumiques d'apparition et de disparition ont pour unité légale la $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Graphiquement, elles correspondent à la pente de la courbe donnant la concentration en fonction du temps.



1.3 Vitesse spécifique de réaction.

1.3.1 Définition.

Dans le cas de la réaction précédente $A \rightarrow 2B$, il se forme deux fois plus de B par unité de temps qu'il ne disparaît de A, comme le montre le tableau d'avancement écrit entre l'instant initial et une date quelconque :

	A	→	2B
à $t = 0$	C_0		0
à t	$C_0 - y$		$2y$

Il en résulte que :

$$v_{\text{app B}} = 2 v_{\text{disp A}} \quad (4)$$

On désire définir une vitesse unique pour une réaction. On a vu précédemment, que l'avancement chimique est un paramètre permettant de quantifier l'évolution d'une réaction, indépendamment des espèces mises en jeu. Par définition, la vitesse volumique spécifique d'une réaction est :

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dy}{dt} \quad (5)$$

Dans le cas où le volume du milieu réactionnel est constant, on peut rentrer le volume dans la dérivée, et faire apparaître l'avancement volumique y ; la **vitesse volumique spécifique** dans le cas d'un **système fermé de volume constant** est finalement :

$$v = \frac{dy}{dt} \quad (6)$$

Cette vitesse est indépendante des coefficients stœchiométriques et s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.3.2 Relation avec les vitesses de disparition et d'apparition.

Effectuons un tableau d'avancement à volume constant pour une réaction mettant en jeu des coefficients stœchiométriques quelconques, et à partir d'un état initial quelconque :

	αA	→	βB
à $t = 0$	C_1		C_2
à t	$C_1 - \alpha y$		$C_2 + \beta y$

La vitesse d'apparition de B est par définition :

$$v_{\text{app B}} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d(C_2 + \beta y)}{dt} = \frac{dC_2}{dt} + \frac{d(\beta y)}{dt} \quad (7)$$

Comme C_2 et β sont des constantes, la relation précédente revient à :

$$v_{\text{app B}} = \frac{d[B]}{dt} = \beta \frac{dy}{dt} = \beta v \quad (8)$$

Le composé B étant un produit, son coefficient stœchiométrique algébrique est $\nu_B = \beta$. On a donc finalement :

$$v_{\text{app B}} = \frac{d[B]}{dt} = \nu_B v \quad (9)$$

Procédons de même pour A. Comme C_1 et α sont des constantes, la vitesse de disparition de A vaut :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(C_1 - \alpha y)}{dt} = \alpha v \quad (10)$$

Comme A est un réactif, son coefficient stœchiométrique algébrique vaut $\nu_A = -\alpha$, donc :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{d[A]}{dt} = -\nu_A v \quad (11)$$

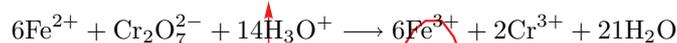
Des relations (9) et (11), on conclut que, pour n'importe quelle espèce A_j intervenant dans la réaction étudiée avec un coefficient stœchiométrique algébrique ν_j , la vitesse spécifique de réaction est :

$$v = \frac{1}{\nu_j} \times \frac{d[A_j]}{dt} \quad (12)$$

Attention! Les énoncés des exercices demandent soit la vitesse de la réaction, soit la vitesse d'apparition ou de disparition d'une des espèces en réaction. Il faut lire attentivement le sujet et répondre à la question posée.

BCPST1 Fenelon

Pour la réaction effectuée en solution aqueuse d'équation bilan



la vitesse spécifique de réaction a pour expression :

$$v = -\frac{1}{6} \times \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = -\frac{d[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{dt} = -\frac{1}{14} \times \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{dt} = \frac{1}{6} \times \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = \frac{1}{2} \times \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} \quad (13)$$

L'eau étant le solvant, elle est en large excès, et la variation de sa concentration est indétectable. Il est donc peu pertinent de définir la vitesse de réaction à partir de l'évolution de la concentration de l'eau.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

2 Étude expérimentale de la vitesse d'une réaction.

2.1 Méthodes d'étude.

Dans la plupart des cas, la vitesse d'une réaction est étudiée en mesurant les variations au cours du temps d'une grandeur directement liée à la concentration d'une espèce (réactif ou produit). Cette grandeur peut être la concentration elle-même (mesurée par dosage chimique ou à l'aide d'une électrode), l'absorbance, la conductivité, etc. À l'issue de ce travail expérimental, on dispose d'un tableau de valeurs donnant une concentration au cours du temps.

Il faut en tirer des renseignements pertinents. Le travail le plus complet consiste à tracer la courbe donnant la concentration en fonction du temps. La vitesse instantanée (apparition ou disparition) est évaluée à l'aide de la tangente à la courbe à un instant t . Cette méthode est longue et fastidieuse.

On peut souvent tirer des renseignements intéressants en mesurant uniquement la vitesse initiale de la réaction, c'est-à-dire la vitesse aux premiers instants de la réaction.

Enfin, il est également possible d'utiliser la méthode des perturbations : on provoque une perturbation dans un système à l'équilibre, par exemple en augmentant la température de 6 °C à 7 °C en un temps extrêmement bref (par exemple 10^{-7} s) ; on étudie alors la vitesse à laquelle le système revient à l'équilibre.

2.2 Les facteurs cinétiques.

BCPST1 Felon
Nicolas Clatin 2007

Plusieurs facteurs influent sur la vitesse d'une réaction ; on les appelle les **facteurs cinétiques**. Les deux facteurs cinétiques les plus importants sont la **concentration**, et la **température**. Généralement la vitesse augmente si les concentrations des réactifs augmentent. Par ailleurs, la plupart du temps, la vitesse augmente avec la température ; ainsi une étincelle ou une augmentation brutale de la température peuvent faire démarrer une réaction (initiation d'une réaction) ; à l'inverse, on peut bloquer le déroulement d'une réaction en refroidissement brutalement le milieu réactionnel (trempe) ; de même, les aliments sont conservés au froid car les réactions de putréfaction sont fortement ralenties. Concentration et température sont des facteurs cinétiques qui interviennent sur la vitesse d'une très grande majorité de réactions.

Il existe d'autres facteurs cinétiques, moins fréquents, mais qui peuvent s'avérer cruciaux dans certaines situations :

- l'éclairement dans le cas où les réactions sont initiées par la lumière ;
- l'état de surface (nature chimique et morphologie) ; en particulier l'état de division (taille des grains), dans les réactions faisant intervenir des réactifs solides (plus les réactifs sont en grains petits, plus la surface de contact avec les autres réactifs est grande, et plus la vitesse est grande) ;
- les variétés allotropiques, c'est-à-dire l'ordonnancement des atomes dans les cristaux (le carbone est très réactif sous forme de graphite, et chimiquement inerte sous forme de diamant) ;
- les catalyseurs ou les inhibiteurs de réaction ;
- divers paramètres chimiques, par exemple le pH pour les réactions enzymatiques, la nature du solvant ou encore la présence d'ions spectateurs dans la solution.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de la concentration et de la température. L'influence des catalyseurs sera étudiée dans le chapitre 3.

2.3 Ordre d'une réaction et constante de vitesse.

2.3.1 Réaction avec ordre.

On constate expérimentalement que certaines réactions ont une vitesse spécifique qui peut s'écrire sous la forme :

$$v = k [A_1]^{m_1} [A_2]^{m_2} \dots [A_p]^{m_p} \quad (14)$$

où A_1 , A_2 , etc sont des réactifs de la réaction (et éventuellement, mais plus rarement, des produits). Ceci peut encore s'écrire :

$$v = k \prod_{j=1}^p [A_j]^{m_j} \quad (15)$$

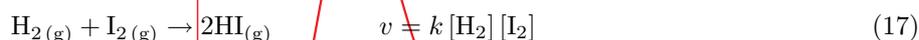
L'exposant m_j est appelé l'**ordre partiel** par rapport à A_j . C'est un nombre entier ou fractionnaire (il est alors la plupart du temps demi-entier). Il est le plus souvent positif, mais peut parfois être négatif. Les valeurs usuelles de m_j sont comprises entre -1 et 2 , voire 3 . Un ordre partiel peut être nul ; la concentration du composé correspondant n'est alors pas un facteur cinétique. La somme des ordres partiels est l'**ordre global** de la réaction :

$$m = \sum_{j=1}^p m_j \quad (16)$$

Le paramètre k est appelé la **constante de vitesse** de la réaction. C'est une grandeur caractéristique de la réaction ; elle est **toujours positive**. Elle ne dépend que de la température ; c'est donc k qui modélise le facteur cinétique température.

L'unité de k dépend de l'ordre global de la réaction. En effet, la vitesse est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\prod [A_j]^{m_j}$ est homogène à une concentration à la puissance m . La constante de vitesse est donc en $\text{L}^{m-1} \cdot \text{mol}^{-(m-1)} \cdot \text{s}^{-1}$.

Par exemple, pour la réaction de formation de l'iodure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du diiode, des mesures expérimentales ont permis d'établir la vitesse suivante :

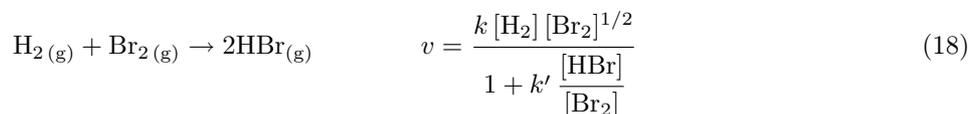


Les ordres partiels sont 1 par rapport au diiode et 1 par rapport au dihydrogène, soit un ordre global de 2. L'ordre partiel par rapport à l'iodure d'hydrogène est 0. La constante de vitesse est en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les ordres partiels sont liés au mécanisme réactionnel, c'est-à-dire à la façon dont les composés réagissent au niveau moléculaire, ainsi qu'on le verra dans le prochain chapitre. Ce mécanisme est souvent beaucoup plus complexe que ne le laisse supposer l'équation-bilan. En particulier, il n'y a, à notre niveau, **aucun rapport** entre les ordres partiels et les coefficients stœchiométriques. En effet, dans le cas contraire, il suffirait de changer les coefficients stœchiométriques dans l'équation-bilan, pour augmenter ou diminuer la vitesse !

2.3.2 Réaction sans ordre.

Il existe des réactions dont la loi de vitesse ne peut pas s'écrire sous la forme donnée par (15). Par exemple, on a déterminé expérimentalement la loi de vitesse de la formation du bromure d'hydrogène à partir du dihydrogène et du dibrome :



Cette réaction est sans ordre dans le cas général ; on dit qu'elle est **sans ordre courant** (dans le sens de « au cours de la réaction »). Elle a cependant un **ordre initial** ; en effet, aux premiers instants de la réaction, il n'y a pas de bromure d'hydrogène, soit $[\text{HBr}] = 0$, et la vitesse initiale s'écrit :

$$v_0 = k [\text{H}_2]_0 [\text{Br}_2]_0^{1/2} \quad (19)$$

L'ordre global initial est $3/2$; les ordres partiels initiaux sont 1 par rapport au dihydrogène et $1/2$ par rapport au dibrome. Cette loi de vitesse est particulière à la réaction considérée. D'autres réactions sans ordre ont des lois de vitesse de forme différente. Dans tous les cas, la loi de vitesse est une conséquence du déroulement de la réaction à l'échelle moléculaire.

3 Influence de la température.

3.1 Faits expérimentaux.

On constate que, dans le cas général, la vitesse d'une réaction augmente quand la température augmente. Travailler à chaud permet donc généralement de diminuer le temps nécessaire pour effectuer une réaction. Ainsi, on travaille souvent à reflux du solvant en chimie organique, c'est-à-dire à la température maximale possible dans le solvant (liquide) considéré. De même, on peut diminuer le temps de cuisson en utilisant un autocuiseur (type cocotte-minuteTM) dans lequel la température d'ébullition de l'eau est plus élevée que sous la pression atmosphérique.

Il existe cependant des exceptions, rares, à cette constatation. Par exemple, la réaction : $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ est plus rapide à basse température.

Les réactions enzymatiques constituent un cas particulier, puisqu'il existe une température à laquelle la vitesse est maximale. Au-dessous de cette température, la vitesse augmente avec la température de façon classique, au-dessus, elle diminue car l'enzyme commence à être dénaturée par la chaleur.

3.2 Loi d'Arrhenius.

Arrhenius a établi, vers 1889, que pour beaucoup de réactions chimiques, la constante de vitesse k varie avec la température selon une loi de la forme :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (20)$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température exprimée en K.

Le paramètre A , appelé **facteur de fréquence** ou facteur préexponentiel, est un nombre positif indépendant de la température. Il est relié de façon complexe à l'arrangement géométrique des molécules les unes par rapport aux autres lors de la réaction.

Le paramètre E_a est l'**énergie d'activation** de la réaction. C'est une grandeur **toujours positive**, caractéristique de la réaction, homogène à une énergie molaire (son unité est donc le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En première approximation, l'énergie d'activation est indépendante de la température. Ceci n'est cependant pas tout à fait exact, surtout si on s'intéresse à des plages de températures étendues. On peut généraliser la relation d'Arrhenius au cas où l'énergie d'activation dépend de la température :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a(T)}{RT^2} \quad (21)$$

La variation de k avec T s'obtient en effectuant une intégration, qui nécessite de connaître la loi de variation de E_a avec T . Dans la pratique, on suit la démarche inverse : connaissant les valeurs de k en fonction de T , on en déduit la loi de variation de E_a avec T .

La relation d'Arrhenius peut se retrouver en intégrant (21) dans le cas où E_a est indépendant de T . Séparons les variables et intégrons :

$$d \ln k = \frac{E_a}{R} \times \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + L \quad (22)$$

où L est une constante d'intégration. Il est toujours possible d'écrire L sous la forme $L = \ln A$ (il suffit de prendre $A = e^L$). On a alors :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \Rightarrow k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (23)$$

3.3 Interprétation physique de l'énergie d'activation.

On peut tout d'abord remarquer que la relation d'Arrhenius interprète l'augmentation de vitesse avec la température : comme E_a et R sont positifs, une augmentation de T entraîne une diminution de E_a/RT , soit une augmentation de $-E_a/RT$, et donc une augmentation de k .

Afin d'interpréter physiquement l'énergie d'activation, faisons l'expérience de pensée suivante : on suppose qu'on puisse augmenter arbitrairement E_a pour une réaction donnée, A restant inchangé. Pour que la vitesse reste la même, il faut que E_a/RT reste le même, c'est-à-dire qu'on compense l'augmentation de E_a par une augmentation de T . Autrement dit, une augmentation de E_a nécessite un apport supplémentaire d'énergie de la part du manipulateur, s'il veut garder la vitesse constante. L'énergie d'activation s'interprète alors comme une **barrière d'énergie** que le système doit franchir pour passer des réactifs aux produits. Cette barrière est franchie d'autant plus aisément qu'on fournit de l'énergie (sous forme de chaleur) au système.

Une réaction ne peut se faire à température ambiante avec une vitesse notable que si son énergie d'activation est peu élevée. C'est le cas de la réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$, pour laquelle $E_a = 23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. En revanche, la réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ a pour énergie d'activation $E_a = 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, et ne peut se faire qu'à condition de chauffer assez fortement.

Certaines réactions ont des énergies d'activation si élevées qu'elles ne se font qu'à une vitesse infiniment lente... c'est-à-dire qu'elles n'ont pas lieu. C'est le cas de la transformation allotropique du diamant en graphite.

L'ordre de grandeur typique d'une énergie d'activation est autour de $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; cependant certaines réactions sont des énergies d'activation 10 fois plus faibles, ou 10 fois plus grandes.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

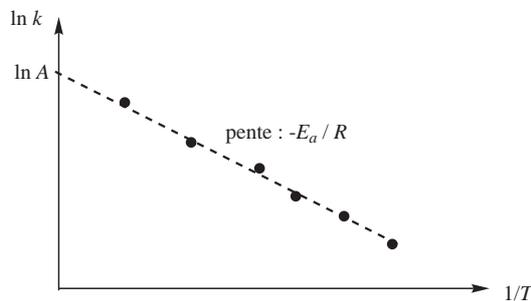
3.4 Détermination expérimentale de l'énergie d'activation.

La relation d'Arrhenius est une loi exponentielle qu'il est difficile d'exploiter sous cette forme. On peut cependant linéariser la relation en prenant le logarithme népérien dans chaque membre de (20) :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (24)$$

La grandeur $\ln k$ varie donc en fonction de $1/T$ selon une loi affine. À partir d'un tableau de valeurs expérimentales donnant k pour différentes valeurs de T , le tracé des points en fonction de $1/T$ permet :

- de vérifier que la réaction suit la loi d'Arrhenius (les points expérimentaux sont alors alignés) ;
- de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation, à partir de la valeur de la pente de la droite, qui vaut $-E_a/R$;
- d'estimer la valeur du facteur de fréquence, grâce à l'ordonnée à l'origine, qui vaut $\ln A$.



La précision des mesures est souvent faible ; de ce fait, il est illusoire de donner l'énergie d'activation avec un grand nombre de chiffres significatifs. À partir des points expérimentaux, la meilleure façon de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine est de traiter les valeurs expérimentales par une régression linéaire.

4 Influence de la concentration ; établissement des lois cinétiques.

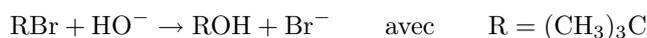
4.1 Loi cinétique d'une réaction du premier ordre.

4.1.1 Réactions du premier ordre.

Il existe plusieurs possibilité pour qu'une réaction soit du premier ordre. La réaction de décomposition du pentoxyde de diazote selon l'équation-bilan :



ne fait intervenir qu'un seul réactif, et présente expérimentalement une vitesse de la forme : $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]$. Elle est donc d'ordre partiel 1 par rapport au réactif, et d'ordre global 1. Certaines réactions mettant en jeu deux réactifs sont aussi du premier ordre. C'est le cas de la substitution nucléophile monomoléculaire :

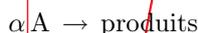


pour laquelle la vitesse est de la forme $v = k[\text{RBr}]$. La concentration de l'ion HO^- n'intervient pas (mais son ordre partiel n'est pas 0 pour autant, comme on verra en ultérieurement).

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

4.1.2 Établissement de l'équation différentielle.

Considérons une réaction de la forme :



qui soit du premier ordre, sous-entendu d'ordre global 1 et d'ordre partiel 1 par rapport au réactif A. La vitesse est alors de la forme :

$$v = k [\text{A}] \quad (25)$$

On cherche à déterminer comment la concentration de A évolue au cours du temps, en supposant connue sa valeur à l'instant initial : $[\text{A}]_0$. Pour cela, il faut disposer d'une équation dont $[\text{A}]$ soit la variable, ce qui suppose d'exprimer v en fonction de $[\text{A}]$, en appliquant (12). La concentration de A vérifie donc une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants :

$$\boxed{-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[\text{A}]}{dt} = k [\text{A}]} \quad (26)$$

4.1.3 Résolution de l'équation différentielle.

On peut résoudre l'équation différentielle selon deux méthodes, qui donnent évidemment le même résultat. La première méthode, « des mathématiciens », consiste à traiter $[\text{A}]$ comme une fonction du temps ; la grandeur $d[\text{A}]/dt$ est alors la dérivée première de cette fonction. L'équation (26) se récrit :

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} + \alpha k [\text{A}] = 0 \quad \text{soit} \quad f'_{(t)} + \alpha k f_{(t)} = 0 \quad (27)$$

La solution est de la forme :

$$[\text{A}] = L e^{-\alpha k t} \quad (28)$$

où L est une constante d'intégration. Celle-ci peut se déterminer à l'aide d'une condition à la limite, souvent la concentration à l'instant initial (mais ce peut être la valeur de la concentration à n'importe quel instant auquel elle est connue). À $t = 0$, on a :

$$[A]_0 = L e^0 = L \quad (29)$$

On en déduit :

$$[A] = [A]_0 e^{-\alpha k t} \quad (30)$$

La seconde méthode, « des physiciens » consiste à considérer $[A]$ et t comme deux variables. Il faut alors séparer les variables, c'est-à-dire mettre dans un membre toutes les grandeurs qui dépendent du temps, et dans l'autre toutes celles qui dépendent de la concentration. Partant de (26), on a alors :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k dt \quad (31)$$

On intègre alors entre l'instant initial $t = 0$ pour lequel la concentration vaut sa valeur initiale $[A]_0$, et un instant quelconque t pour lequel la concentration a atteint une concentration quelconque $[A]$:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha k dt \quad (32)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Le membre de gauche s'intègre en logarithme népérien ; d'autre part, le terme αk est une constante. On a finalement :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha k t \quad (33)$$

Il s'agit évidemment de la même relation que (30), mais sous forme logarithmique. On peut encore écrire :

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha k t \quad (34)$$

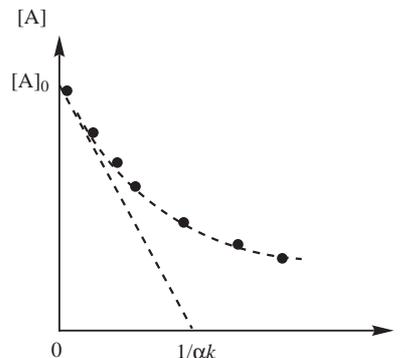
On peut remarquer que la grandeur sous le logarithme est un rapport de concentrations ; elle est donc sans unité. Il en est de même dans l'exponentielle de la relation (30). Ceci est tout à fait attendu ; il n'y a jamais d'unité dans un logarithme ou une exponentielle.

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

4.1.4 Représentation graphique.

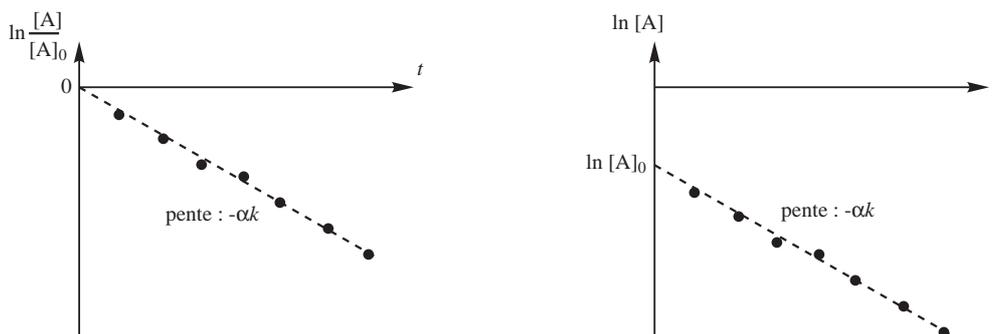
La relation (30) montre que la concentration de A diminue selon une loi exponentielle, de pente à l'origine :

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t=0} = (-\alpha k [A])_{t=0} = -\alpha k [A]_0 \quad (35)$$



La tangente à l'origine coupe l'axe des abscisses en $1/\alpha k$. Cette représentation n'est pas très utile, car une exponentielle est peu reconnaissable. Il vaut mieux utiliser une loi linéarisée, c'est-à-dire mettant en jeu deux

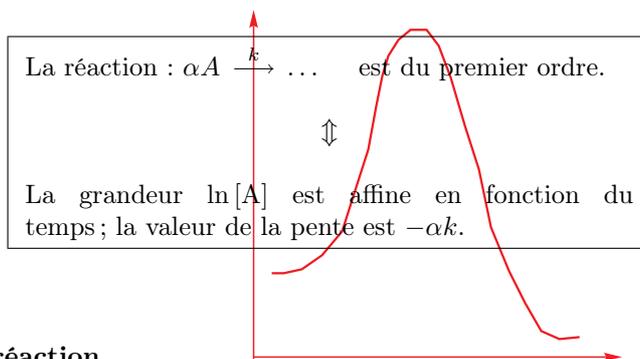
grandeurs qui varient de façon affine l'une par rapport à l'autre. La relation (33) suggère de tracer $\ln [A]/[A]_0$ en fonction du temps ; on obtient une droite passant par l'origine.



La relation (34) suggère de tracer $\ln [A]$ en fonction du temps ; on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $\ln [A]_0$. Dans les deux cas, la pente est égale à $-\alpha k$.

En définitive, si la réaction est du premier ordre, la grandeur $\ln [A]$ est affine du temps. On admettra que l'inverse est vrai, c'est-à-dire que si $\ln [A]$ est affine du temps, alors la réaction est du premier ordre. En outre, la pente de la courbe donne accès à k .

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007



4.1.5 Temps de demi-réaction.

Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif en défaut a été consommé. Dans notre exemple, A étant le seul réactif, il est à moitié consommé au temps demi-réaction ; il en reste donc la moitié de sa valeur initiale à cette date :

$$[A]_{1/2} = \frac{[A]_0}{2} \quad (36)$$

Reportons dans la relation (33) :

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -\alpha k t_{1/2} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -\alpha k t_{1/2} \quad (37)$$

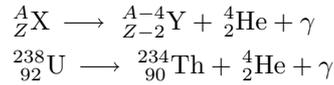
On constate que, pour une **réaction du premier ordre**, le **temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale**. Ceci est caractéristique des réactions du premier ordre. En outre, le temps de demi-réaction donne directement accès à la constante de vitesse :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k} \quad (38)$$

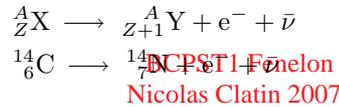
4.2 Cas des désintégrations radioactives.

4.2.1 Radioactivités α et β^- .

Une désintégration radioactive est la transformation d'un noyau X (noyau père) en un autre noyau Y (noyau fils), avec émission de diverses particules. Il existe principalement deux processus naturels de désintégration radioactive. La radioactivité α se caractérise par une désintégration de X en Y avec émission d'un noyau d'hélium 4 (la particule dite α) et de rayons γ ; c'est le cas de la désintégration de l'uranium 238 en thorium 234 :



La radioactivité β^- correspond à la désintégration de X en Y avec émission d'un électron et d'un antineutrino; c'est le cas de la désintégration du carbone 14 en azote 14 :



4.2.2 Loi de désintégration radioactive.

Ces réactions de désintégration sont indépendantes des conditions chimiques et physiques extérieures (nature des molécules dans lesquelles se trouve le radioélément, température, pression...). Elles sont spontanées et se produisent de façon aléatoire : il est impossible de prévoir quel noyau va se désintégrer, ni à quel moment. Ces caractéristiques impliquent que la désintégration d'une population de noyaux ne peut se traiter que de façon statistique.

Soit $N(t)$ le nombre de noyaux à l'instant t ; comme il y a désintégration, ce nombre diminue au cours du temps, c'est-à-dire que $dN(t)$ est négatif. On constate expérimentalement que le nombre $-dN(t)$ de noyaux qui se désintègrent pendant l'intervalle de temps dt est proportionnel à $N(t)$ et à dt :

$$-dN(t) = \lambda N(t) dt$$

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

Ceci s'écrit encore :

$$\frac{dN(t)}{N(t)} = -\lambda dt$$

Cette relation est analogue à une loi cinétique du premier ordre. L'analogie de la constante de vitesse est usuellement notée λ et appelée constante radioactive ou constante de désintégration radioactive du noyau étudié. Elle est caractéristique du noyau. Son unité est la s^{-1} .

Si N_0 est le nombre initial de noyaux, l'intégration donne :

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN(t)}{N(t)} = -\lambda \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{N(t)}{N_0} = -\lambda t \Rightarrow N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

Le nombre de noyaux décroît exponentiellement au cours du temps; c'est la **loi de désintégration radioactive**.

4.2.3 Activité d'un corps radioactif.

En radioactivité, il est aisé de mesurer (avec un compteur Geiger) est l'**activité**, notée A , de la source radioactive, soit le nombre de désintégrations par unité de temps :

$$A = -\frac{dN(t)}{dt} = \lambda N(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t}$$

où A_0 est l'activité initiale. Des techniques modernes et beaucoup plus précises (spectrométrie de masse) permettent de mesurer directement le nombre de radioéléments.

4.2.4 Période d'un corps radioactif.

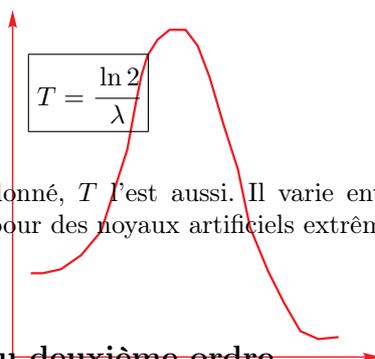
La période T d'un élément radioactif, ou **temps de demi-vie**, est le temps au bout duquel le nombre de noyaux a été divisé par deux. C'est évidemment le temps au bout duquel l'activité a été divisée par deux. D'après cette définition :

$$N_{(t+T)} = \frac{N(t)}{2} \Rightarrow N_0 e^{-\lambda(t+T)} = \frac{N_0 e^{-\lambda t}}{2} \Rightarrow e^{-\lambda T} = \frac{1}{2}$$

BCPST1 Fenelon

Nicolas Clatin 2007

En prenant le logarithme népérien, on trouve évidemment une formule analogue au temps de demi-réaction d'une réaction du premier ordre :



Comme λ est caractéristique d'un noyau donné, T l'est aussi. Il varie entre 10^{19} ans, pour des noyaux extrêmement stables comme $^{204}_{82}\text{Pb}$, et 10^{-15} s pour des noyaux artificiels extrêmement fugaces.

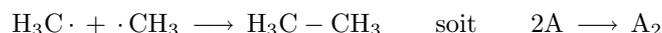
4.3 Loi cinétique d'une réaction du deuxième ordre.

4.3.1 Réactions du deuxième ordre.

certains droits réservés

ne peut pas être vendu

Plusieurs types de bilans réactionnels peuvent correspondre à une réaction d'ordre 2. Les réactions de dimérisation, c'est-à-dire la combinaison de deux molécules identiques, peuvent être du deuxième ordre (mais ce n'est pas une règle générale); c'est le cas de la recombinaison de deux radicaux méthyle en éthane en phase gazeuse :



Cette recombinaison est du deuxième ordre; sa vitesse est de la forme :

$$v = k [\text{A}]^2 \quad (39)$$

On peut aussi envisager une réaction mettant en jeu deux réactifs :



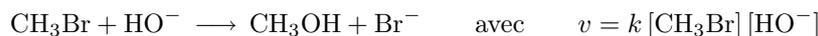
Si les ordres partiels sont 0 par rapport à A et 2 par rapport à B, on est ramené au cas précédent :

$$v = k [\text{A}]^2 [\text{B}]^0 = k [\text{A}]^2 \quad (40)$$

En revanche, si les ordres partiels sont 1 par rapport à chaque réactif, la loi de vitesse est plus complexe :

$$v = k [\text{A}] [\text{B}] \quad (41)$$

La réaction de substitution nucléophile bimoléculaire en est un exemple. Dans ce cas, A est un halogénoalcane, par exemple le bromométhane, et B est un nucléophile, par exemple l'ion hydroxyde :



Pour une réaction d'ordre partiel 1 par rapport à chaque réactif, examinons le cas particulier où les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. Si la concentration initiale de A est C_0 , la concentration initiale de B est alors $\beta/\alpha \times C_0$. Le tableau d'avancement s'écrit :

	αA	+	βB	\rightarrow	produits
à $t = 0$	C_0		$\frac{\beta}{\alpha} \times C_0$		
à t	$C_0 - \alpha y$		$\frac{\beta}{\alpha} \times C_0 - \beta y$		

À un instant quelconque, la concentration de B vaut :

$$[\text{B}] = \frac{\beta}{\alpha} \times C_0 - \beta y = \frac{\beta}{\alpha} (C_0 - \alpha y) = \frac{\beta}{\alpha} \times [\text{A}] \quad (42)$$

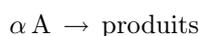
Autrement dit, si les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, ils le sont à tout instant au cours de la réaction; les concentrations de A et B sont alors, à tout instant, dans un rapport connu. La vitesse donnée par la relation (41) devient alors :

$$v = k [\text{A}] \times \frac{\beta}{\alpha} [\text{A}] = k \times \frac{\beta}{\alpha} \times [\text{A}]^2 \quad (43)$$

On est alors ramené à une vitesse de la même forme que (39). Pour une réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits, d'ordres partiels 1 par rapport à chaque réactif, la vitesse s'exprime en fonction de la concentration d'*un seul* des réactifs si ceux-ci sont introduits en proportions stœchiométriques.

4.3.2 Établissement de l'équation différentielle

Considérons une réaction de la forme :



qui soit du deuxième ordre; sa vitesse est alors de la forme :

$$v = k [\text{A}]^2 \quad (44)$$

D'autre part, on sait exprimer la vitesse en fonction de la variation temporelle de $[\text{A}]$, d'après (12). La concentration de A vérifie donc une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants :

$$\boxed{-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[\text{A}]}{dt} = k [\text{A}]^2} \quad (45)$$

4.3.3 Résolution de l'équation différentielle.

Séparons les variables dans la relation précédente :

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = \alpha k dt \quad (46)$$

Intégrons entre un instant particulier pour lequel la concentration est connue, la plupart du temps l'instant initial $t = 0$, pour lequel la concentration est $[A]_0$, et un instant quelconque t , pour lequel la concentration prend une valeur quelconque :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t \alpha k dt = \alpha k \int_0^t dt \Rightarrow \left[\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = \alpha k (t - 0) \quad (47)$$

On obtient immédiatement la loi de vitesse :

$$\boxed{\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k t} \quad (48)$$

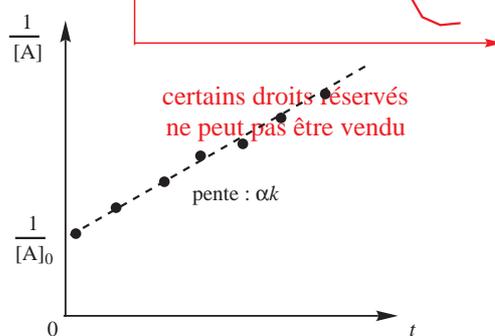
BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

L'unité de k est facilement déterminée en remarquant que $\alpha k t$ est homogène à l'inverse d'une concentration : k est en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Il est sans intérêt d'extraire $[A]$ en fonction du temps, ce qui donnerait une hyperbole peu aisée à exploiter.

4.3.4 Représentation graphique.

La relation (48) est linéarisée, puisqu'elle montre que $1/[A]$ est affine du temps. La pente de la droite correspondante est αk et l'ordonnée à l'origine est $1/[A]_0$.



La pente de la courbe donne directement accès à la constante de vitesse k . On peut montrer que le fait que $1/[A]$ soit affine du temps est caractéristique des réactions du deuxième ordre.

La réaction : $\alpha A \xrightarrow{k} \dots$ est du deuxième ordre.

⇕

La grandeur $1/[A]$ est affine en fonction du temps ; la valeur de la pente est αk .

4.3.5 Temps de demi-réaction.

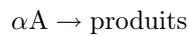
Écrivons (48) au temps de demi-réaction temps de demi-réaction :

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{[A]_0} = \alpha k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0} \quad (49)$$

On constate que, pour une **réaction du deuxième ordre**, le **temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale**. Ceci est caractéristique des réactions du deuxième ordre.

4.4 Méthodes de détermination de l'ordre.

Dans la pratique de la cinétique chimique, on étudie une réaction quelconque, et on cherche à déterminer l'ordre global, les ordres partiels, et la constante de vitesse de la réaction. On considère le cas très simplificateur d'une réaction de la forme :



On cherche à déterminer si la réaction admet un ordre, c'est-à-dire si la vitesse peut s'exprimer sous la forme :

$$v = k [A]^m \quad (50)$$

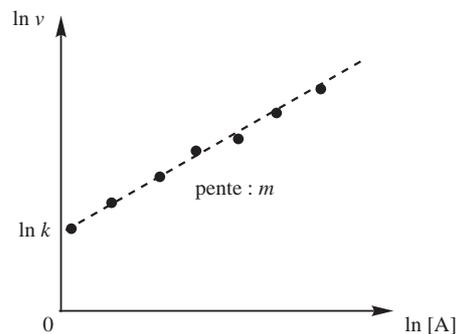
et dans l'affirmative, on veut connaître la valeur de cet ordre (qui est *a priori* totalement inconnue).

4.4.1 Méthode différentielle.

La **méthode différentielle** permet de déterminer un ordre totalement inconnu. Elle nécessite de connaître les variations de la vitesse v de la réaction en fonction de la concentration en réactif $[A]$. La linéarisation de la relation (50), en prenant le logarithme népérien, conduit à :

$$\ln v = \ln k + m \ln [A] \quad (51)$$

En traçant $\ln v$ en fonction de $\ln [A]$, on doit obtenir une droite de pente m et d'ordonnée à l'origine $\ln k$.



L'obtention d'une droite montre que la réaction admet un ordre. Dans le cas contraire, la réaction est sans ordre.

La méthode présente deux avantages.

- Aucune hypothèse n'est nécessaire sur l'ordre de la réaction. On peut donc l'utiliser sans rien connaître sur m .
- Elle est facile à mettre en œuvre pour déterminer l'ordre initial d'une réaction : il suffit de mesurer la vitesse aux premiers instants de la réaction, pour des préparations contenant diverses concentrations initiales en A. On en déduit alors l'ordre initial.

Cependant, la méthode présente deux inconvénients.

- Pour déterminer l'ordre courant, il faut mesurer la vitesse à différents instants. Or on n'a généralement pas accès directement à la vitesse mais à une concentration en fonction du temps, à partir de laquelle il faut extraire v . La vitesse est la dérivée de la concentration ; il faut donc évaluer la dérivée d'une courbe dont on ne connaît que quelques points, ce qui est imprécis.
- La relation (51) est un logarithme en fonction d'un autre logarithme. Or, l'utilisation des logarithmes entraîne nécessairement une perte de précision. Les logarithmes « écrasent » les résultats (des grandeurs qui sont dans un rapport 10^3 ont des logarithmes qui diffèrent de 3 unités). De ce fait, la pente m et l'ordonnée à l'origine $\ln k$ ne sont déterminées qu'avec une précision médiocre.

La méthode différentielle permet donc de se faire une idée de la valeur de l'ordre m et de la constante de vitesse k . Il est cependant indispensable de vérifier ces valeurs par une méthode plus précise. Par exemple, si on obtient une pente de 1,2, on peut raisonnablement supposer que l'ordre de la réaction vaut $m = 1$, ou éventuellement $m = 3/2$. En revanche, on peut exclure $m = 2$.

4.4.2 Méthode intégrale.

La **méthode intégrale** permet de vérifier que l'ordre d'une réaction vaut une valeur m donnée, connaissant les variations de $[A]$ en fonction du temps. En pratique, on postule un ordre m , et on en déduit la loi cinétique correspondant ; on vérifie ensuite que les valeurs expérimentales suivent effectivement cette loi. La constante de vitesse est déterminée par la même occasion.

Par exemple, si la méthode différentielle a donné une valeur de 1,2 pour m , on postule que $m = 1$, et on vérifie que les valeurs de $\ln [A]$ sont affines du temps. Dans l'affirmative, l'hypothèse sur l'ordre est vérifiée.

La méthode présente deux avantages.

- Elle ne nécessite de connaître que l'évolution d'une concentration en fonction du temps (et pas la vitesse).
- Elle est beaucoup plus précise que la méthode différentielle, en particulier pour la valeur de k .

La méthode présente cependant deux inconvénients.

- Si on n'a aucune idée de la valeur de m , il faut procéder par tâtonnements. Les ordres les plus courants sont 1 et 2, et sont donc les premières valeurs à essayer.
- Si on ne dispose que de peu de points expérimentaux, la méthode est parfois imprécise ; par exemple, il arrive que $\ln [A]$ et $1/[A]$ paraissent tous les deux affines du temps. Une régression linéaire permet alors de déterminer quelle est la meilleure droite, donc la meilleure hypothèse sur l'ordre.

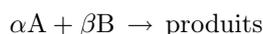
On peut noter que pour un ordre m quelconque, on a une équation différentielle de la forme :

$$-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k [A]^m \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^m} = \alpha k dt \quad (52)$$

Si $m = 1$, la relation s'intègre en logarithme népérien (paragraphe 4.1) ; pour toute autre valeur de l'ordre, elle s'intègre en $1/[A]^{m-1}$, de façon analogue au cas de l'ordre 2 (paragraphe 4.3).

4.4.3 Détermination de l'ordre global à l'aide d'un mélange stœchiométrique.

Considérons une réaction de la forme :



Cette réaction est supposée admettre un ordre global m , c'est-à-dire que sa vitesse s'écrit sous la forme :

$$v = k [A]^p [B]^q \quad \text{avec} \quad m = p + q \quad (53)$$

Considérons le cas où on prépare un mélange stœchiométrique de A et B. On a alors montré que les concentrations de A et B étaient dans les proportions stœchiométriques à tout instant (relation (42)). L'expression de la vitesse devient :

$$v = k [A]^p \left(\frac{\beta}{\alpha} \times [A] \right)^q = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q [A]^{p+q} \quad (54)$$

On est ramené à une équation différentielle ne dépendant que d'une unique concentration :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q [A]^{p+q} \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^{p+q}} = -\alpha k \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^q dt \quad (55)$$

Il s'agit d'un cas classique, qui permet de déterminer l'ordre global m , par la méthode différentielle ou par la méthode intégrale.

4.4.4 Détermination d'un ordre partiel par dégénérescence de l'ordre.

Considérons à nouveau le cas de la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits, admettant un ordre global ; sa vitesse est de la forme donnée par (53). Supposons qu'on s'arrange pour que la concentration d'un des réactifs, par exemple B, reste constante au cours de la réaction, soit : $[B] = [B]_0$ à tout instant. La vitesse devient alors :

$$v = k [B]_0^q [A]^p \quad (56)$$

Tout se passe alors comme si $[B]$ n'était plus un facteur cinétique ; c'est la **dégénérescence de l'ordre**. On est ramené à une vitesse ne dépendant que d'une seule concentration :

$$v = k_{app} [A]^p \quad \text{avec} \quad k_{app} = k [B]_0^q \quad (57)$$

On peut facilement déterminer l'ordre partiel p par les méthodes usuelles, qui donneront également la valeur de la **constante apparente de vitesse** k_{app} .

En pratique, comment peut-on s'arranger pour que la concentration d'un réactif reste quasiment constante ? Une première solution est de l'introduire en large excès devant l'autre réactif, par exemple $[B]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[A]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit une introduction de B en quantité 10^3 fois plus grande que A. En supposant que A soit entièrement consommé, le tableau d'avancement est le suivant :

	αA	+	βB	\rightarrow	produits
à $t = 0$	10^{-3}		1		
à $t \rightarrow \infty$	ϵ		$1 - \frac{\beta}{\alpha} \times 10^{-3}$		

Les coefficients stœchiométriques α et β étant de l'ordre de 1, on voit qu'à l'état final, la concentration de B n'a quasiment pas évolué ; elle est donc restée quasiment égale à sa concentration initiale tout au long de la réaction.

Un autre méthode classique de dégénérescence de l'ordre est le cas où un des réactifs, par exemple B, est l'ion oxonium H_3O^+ ou l'ion hydroxyde HO^- . On peut maintenir sa concentration constante au cours de la réaction, à condition d'opérer dans une solution tampon, dont le pH est constant.

La méthode de dégénérescence de l'ordre est également connue sous le nom de méthode d'Ostwald.

5 Étude de réactions complexes.

5.1 Réactions parallèles.

Supposons qu'un produit A puisse se transformer en deux produits différents B et C, selon des réactions (1) et (2). On se place dans le cas simplificateur où les deux réactions sont du premier ordre par rapport à A, avec deux constantes de vitesse différentes k_1 et k_2 :



On cherche à déterminer l'évolution des concentrations des différentes espèces au cours du temps, si on introduit au départ du produit A pur à la concentration $[A]_0$. Cherchons d'abord la variation de $[A]$ au cours du temps ; pour cela, il faut établir une équation différentielle en $[A]$. D'une part, la vitesse de disparition de A s'écrit :

$$v_{\text{dips A}} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (58)$$

D'autre part, A disparaît simultanément dans les deux réactions (1) et (2). Écrivons un tableau d'avancement, en appelant y_1 et y_2 les avancements des réactions (1) et (2).

	B	A	C
$t = 0$	0	C_0	0
t	y_1	$C_0 - y_1 - y_2$	y_2

La vitesse de disparition de A est donc :

$$v_{\text{dips A}} = -\frac{d(C_0 - y_1 - y_2)}{dt} = \frac{dy_1}{dt} + \frac{dy_2}{dt} \quad (59)$$

Les deux termes qui apparaissent sont les vitesses spécifiques des réactions (1) et (2). Ceci est attendu, car la vitesse totale de disparition de A est la somme de la vitesse de disparition de A selon (1) et de la vitesse de disparition de A selon (2). En définitive :

$$v_{\text{disp A}} = v_1 + v_2 \quad (60)$$

Les deux réactions étant du premier ordre, on en déduit l'équation différentielle vérifiée par $[A]$:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] + k_2 [A] = (k_1 + k_2) [A] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_2) dt \quad (61)$$

Par intégration, on obtient immédiatement :

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (62)$$

Par ailleurs, B apparaît dans la réaction (1), qui est du premier ordre par rapport à A, donc on a :

$$v_1 = \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] = k_1 [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \Rightarrow d[B] = k_1 [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt \quad (63)$$

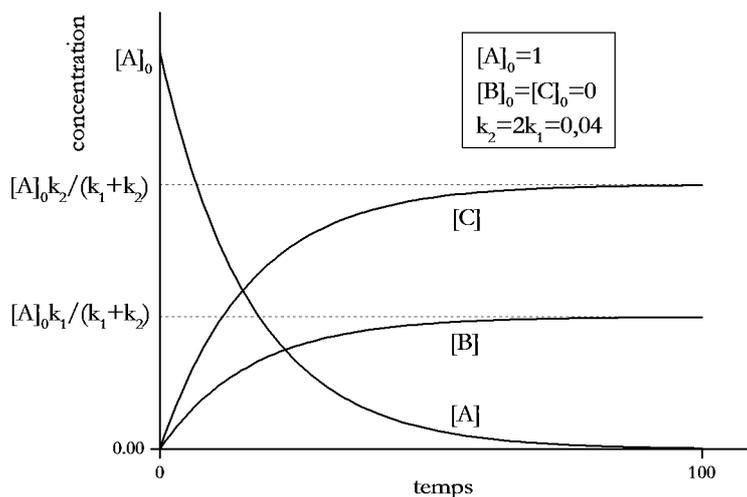
Par intégration entre l'instant initial, pour lequel la concentration de B est nulle, et un instant quelconque, on obtient :

$$\int_0^{[B]} d[B] = k_1 [A]_0 \int_0^t e^{-(k_1+k_2)t} dt \Rightarrow [B] = k_1 [A]_0 \left[\frac{-e^{-(k_1+k_2)t}}{k_1+k_2} \right]_0^t = \frac{k_1 [A]_0}{k_1+k_2} \left(1 - e^{-(k_1+k_2)t} \right) \quad (64)$$

Enfin, C apparaît dans la réaction (2), qui est aussi du premier ordre par rapport à A. Par un calcul analogue, on a :

$$v_2 = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [A] \Rightarrow [C] = \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2) t} \right) \quad (65)$$

Les évolutions des trois concentrations sont représentées ci-dessous, dans le cas où $k_2 > k_1$.



On peut s'assurer que la conservation de la matière est vérifiée :

$$\forall t, [A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad (66)$$

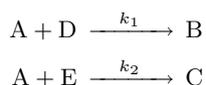
Par ailleurs, on peut calculer le rapport des concentrations des deux produits de la réaction, à un instant quelconque :

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

$$\frac{[C]}{[B]} = \frac{k_2}{k_1} \quad (67)$$

Ce rapport est le même à tout instant, et en particulier à l'état final, c'est-à-dire après un temps très long. On en conclut que le produit majoritaire à la fin de la réaction est celui qui est obtenu par la réaction de plus grande constante de vitesse, autrement celui qui est obtenu le plus rapidement. Cette conclusion sera fortement nuancée ultérieurement ; en effet, elle ne prend en compte que l'aspect cinétique des réactions, or il faut aussi étudier leur aspect thermodynamique.

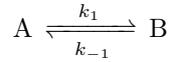
Un autre cas est celui où le composé A peut réagir selon deux réactions concurrentes avec des réactifs D et E :



Cette situation est fréquemment rencontrée, en particulier en chimie organique. Le traitement mathématique est nettement plus complexe, puisque les équations ne sont pas analytiques, et ne peuvent se résoudre que moyennant des approximations, ou en utilisant des algorithmes adéquats (résolution numérique).

5.2 Réactions renversables.

On considère maintenant le cas d'une réaction pouvant se faire dans les deux sens avec des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} :



Les deux constantes de vitesse n'ont aucune raison d'être égales, ou dans un quelconque rapport particulier. Pour simplifier, on suppose que les deux réactions (1) et (-1) sont du premier ordre par rapport à leur réactif (A pour la réaction (1) et B pour la réaction (-1)). Supposons qu'on introduise initialement des concentrations C_1 et C_2 de A et B. Le tableau d'avancement est de la forme :

	A	\rightleftharpoons	B
à $t = 0$	C_1		C_2
à t	$C_1 - y$		$C_2 + y$

La vitesse d'apparition du composé B s'écrit :

$$v_{\text{app B}} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d(C_2 + y)}{dt} \quad (68)$$

Or, au cours de la réaction, B apparaît selon la réaction (1) et dans le même temps disparaît selon la réaction (-1). La quantité globale de B qui apparaît pendant un intervalle de temps donné est la différence entre ce qui est effectivement apparu par (1) et ce qui a disparu dans (-1). En conséquence :

$$v_{\text{app B}} = v_1 - v_{-1} \quad (69)$$

Sachant que les deux réactions sont du premier ordre, on en déduit :

$$v_{\text{app B}} = \frac{dy}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B] = k_1 (C_1 - y) - k_{-1} (C_2 + y) = (k_1 C_1 - k_{-1} C_2) - (k_1 + k_{-1}) y \quad (70)$$

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants de la variable y , qu'on peut parfaitement résoudre. On préfère généralement arranger cette expression ; comme la réaction se fait dans les deux sens, le système va nécessairement parvenir à un état d'équilibre. Supposons par exemple qu'à l'instant initial $v_1 > v_{-1}$; il se forme plus de B qu'il n'en est consommé, en conséquence [B] augmente, et corrolairement [A] diminue, autrement dit v_{-1} augmente et v_1 diminue. Ceci se poursuit jusqu'au moment où $v_1 = v_{-1}$; d'après (69), la vitesse globale d'apparition de B devient nulle, c'est-à-dire que la concentration de B reste constante ; il en est alors évidemment de même pour A. Autrement dit, le système parvient nécessairement à un état d'équilibre, pour lequel :

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_{\text{eq}} = 0 \Leftrightarrow v_1 = v_{-1} \quad (71)$$

En remplaçant les deux vitesses par leurs expressions, on en déduit qu'à l'équilibre :

$$k_1 [A]_{\text{eq}} = k_{-1} [B]_{\text{eq}} \Rightarrow k_1 (C_1 - y_{\text{eq}}) = k_{-1} (C_2 + y_{\text{eq}}) \Rightarrow k_1 C_1 - k_{-1} C_2 = (k_1 + k_{-1}) y_{\text{eq}} \quad (72)$$

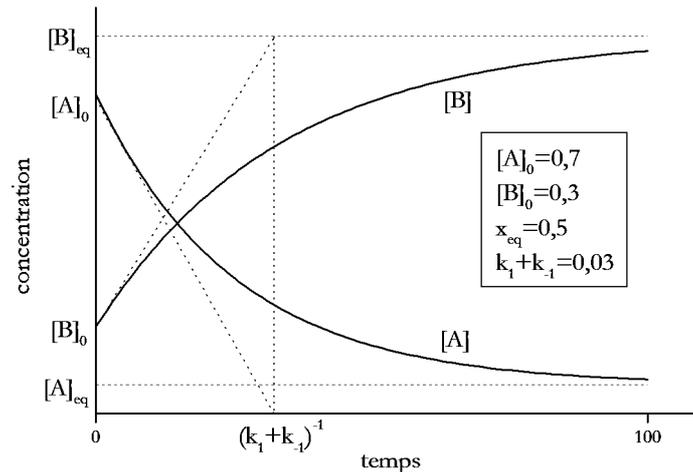
En reportant dans (70), on obtient l'équation différentielle vérifiée par y :

$$\frac{dy}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \times (y_{\text{eq}} - y) \Rightarrow \frac{dy}{y - y_{\text{eq}}} = -(k_1 + k_{-1}) dt \quad (73)$$

Intégrons entre l'instant initial pour lequel l'avancement volumique est nul, et un instant quelconque. Le membre de gauche est de la forme du/u et s'intègre en logarithme népérien :

$$\int_0^y \frac{dy}{y - y_{eq}} = -(k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{y - y_{eq}}{-y_{eq}} = -(k_1 + k_{-1}) t \Rightarrow y = y_{eq} \left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1}) t} \right) \quad (74)$$

Les concentrations des deux espèces sont alors connues à tout instant. On a représenté ci-dessous les courbes de variations des concentrations au cours du temps, dans le cas où A est introduit initialement en quantité plus grande que B, mais où B est majoritaire à l'équilibre (d'autres cas de figure sont possibles).



Reprenons la relation (71) valable à l'équilibre; dans le cas où les deux réactions sont du premier ordre, elle conduit à :

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1 [A]_{eq} = k_{-1} [B]_{eq} \Rightarrow \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (75)$$

Le membre de gauche n'est autre que la constante d'équilibre de la réaction. On en déduit que, dans le cas très simple pour lequel les ordres sont 1 par rapport à toutes les réactifs, la constante d'équilibre s'exprime simplement en fonction des constantes de vitesse :

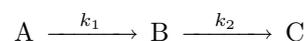
$$K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (76)$$

Cette relation permet de faire le lien entre les aspects cinétique et thermodynamique, ce qui n'est pas fréquent.

Il est aisé de constater que, dans le cas où les ordres ne sont pas tous égaux à 1, le rapport des constantes de vitesse n'est pas égal à la constante d'équilibre.

5.3 Réactions successives.

On étudie maintenant deux réactions successives, avec des constantes de vitesse k_1 et k_2 , selon les équations-bilan :



On suppose que chacune des deux réactions est du premier ordre par rapport à son réactif. On introduit initialement une concentration $[A]_0$ de A pur, et on cherche les concentrations des trois espèces au cours du temps.

Le composé A disparaît dans la réaction (1), qui est du premier ordre. On a donc :

$$v_{\text{disp A}} = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 = k_1 [A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k_1 \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (77)$$

Le composé B apparaît selon la réaction (1), mais disparaît dans le même temps selon la réaction (2). La vitesse globale d'apparition de B est alors la vitesse de (1) (vitesse à laquelle il apparaît) diminuée de la vitesse de (2) (vitesse à laquelle il disparaît), soit :

$$v_{\text{app B}} = \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 \quad (78)$$

Les deux réactions sont du premier ordre, et [A] a été déterminé. On a donc :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 [A] - k_2 [B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (79)$$

C'est une équation différentielle du premier ordre, à coefficients constants, avec un second membre non nul. La solution d'une telle équation est la somme de la solution homogène et d'une solution particulière. L'équation homogène se résout sans difficulté et donne la solution homogène [B]₁.

$$\frac{d[B]_1}{dt} + k_2 [B]_1 = 0 \Rightarrow [B]_1 = K e^{-k_2 t} \quad (80)$$

D'autre part, comme le second membre est en $e^{-k_1 t}$, on peut chercher une solution particulière [B]₂ en $e^{-k_1 t}$:

$$[B]_2 = L e^{-k_1 t} \quad (81)$$

Cette solution particulière est solution de l'équation différentielle si :

$$\begin{aligned} \frac{d[B]_2}{dt} + k_2 [B]_2 &= k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \Rightarrow -k_1 L e^{-k_1 t} + k_2 L e^{-k_1 t} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} \\ &\Rightarrow -k_1 L + k_2 L = k_1 [A]_0 \Rightarrow L = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \end{aligned} \quad (82)$$

La solution complète de l'équation différentielle est finalement :

$$[B] = [B]_1 + [B]_2 = K e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (83)$$

La constante K se détermine à l'aide d'une condition à la limite. À l'instant initial, il n'y a pas de B, soit :

$$[B]_0 = 0 \Rightarrow K + \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 = 0 \Rightarrow K = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \quad (84)$$

En définitive, la concentration de B est de la forme :

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (85)$$

Enfin, le composé C apparaît dans la réaction (2), qui est du premier ordre, donc sa vitesse d'apparition est :

$$v_{\text{app C}} = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (86)$$

On obtient [C] par intégration entre l'instant initial, pour lequel sa concentration est nulle, et un instant quelconque :

$$\int_0^{[C]} d[C] = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1} [A]_0 \int_0^t (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) dt \Rightarrow [C] = [A]_0 + \frac{[A]_0}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \quad (87)$$

On peut vérifier qu'il y a conservation de la matière :

$$\forall t, [A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad (88)$$

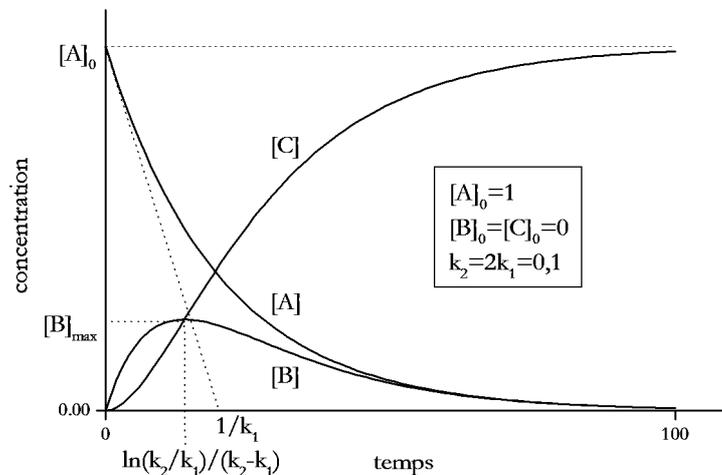
Au tout début de la réaction, la vitesse de la réaction (1) est maximale, puisque la concentration de A est maximale. Inversement la vitesse de la réaction (2) est nulle, puisqu'il n'y a pas de B. En conséquence, au début de la réaction et d'après (78), on a :

$$v_1 - v_{-1} > 0 \Rightarrow [B] \uparrow \quad (89)$$

De ce fait, la vitesse de (2) augmente; d'autre part, comme A disparaît la vitesse de (1) diminue. Il arrive donc nécessairement un instant au-delà duquel :

$$v_1 - v_{-1} < 0 \Rightarrow [B] \downarrow \quad (90)$$

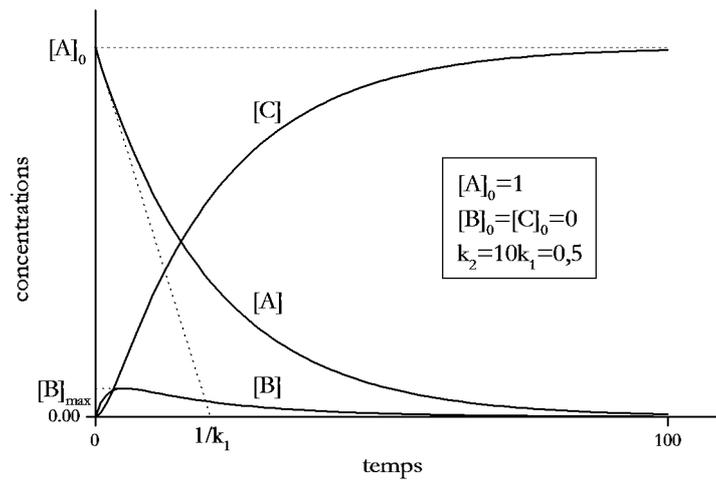
En conséquence, [B] passe par un maximum. Les allures des courbes sont les suivantes, dans le cas où $k_2/k_1 = 2$.



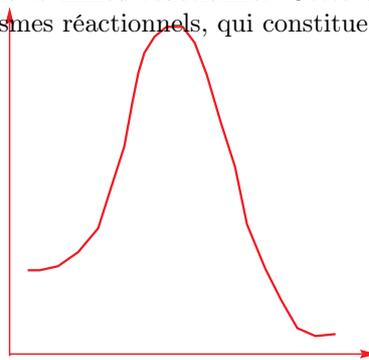
Il est intéressant d'examiner ce qui se passe si on augmente le rapport k_2/k_1 , c'est-à-dire si on rend la réaction (2) de plus en plus facile par rapport à la réaction (1).

Supposons qu'on garde k_1 constant; les évolutions de [A] et la vitesse de la réaction (1) sont alors inchangées par rapport au cas précédent. Si on augmente k_2 , en revanche, la vitesse de la réaction (2) augmente plus vite que dans le cas précédent. Autrement dit, l'instant au-delà duquel $v_1 - v_{-1} < 0$, donc le maximum de [B], sont atteints plus rapidement.

La simulation ci-dessous, pour laquelle $k_2/k_1 = 10$ montre également que la concentration maximale de [B] est plus faible que dans le cas précédent. Ce résultat est en accord avec le bon sens : il y a d'autant moins de B qui s'accumule dans le milieu réactionnel que la réaction par laquelle il disparaît est facile par rapport à la réaction par laquelle il apparaît.



On peut extrapoler le résultat au cas où $k_2 \gg k_1$: le composé B est alors consommé très rapidement après sa formation, et il ne peut pas s'accumuler dans le milieu réactionnel. Cette constatation est à la base d'un principe très important dans l'étude des mécanismes réactionnels, qui constitue le chapitre suivant.



certaines droits réservés
ne peut pas être vendu