

C. III - CINÉTIQUE CHIMIQUE - CINÉTIQUE FORMELLE

1. Réactions simples

1.1. Un seul ordre partiel

• L'intégration d'une loi cinétique permet d'exprimer les concentrations en fonction du temps, puis de comparer aux résultats expérimentaux.

Par exemple, pour une réaction dont la loi cinétique est : $v = -[A]^* = k' [A]^\alpha$, on obtient par intégration (en posant $a = [A]_0$) :

$$[A] = \{a^{1-\alpha} + (\alpha - 1) k't\}^{1/(1-\alpha)} \quad \text{si } \alpha \neq 1 \quad ; \quad [A] = a e^{-k't} \quad \text{si } \alpha = 1.$$

Ceci peut se ramener à l'étude de droites :

$$[A]^{1-\alpha} = a^{1-\alpha} + (\alpha - 1) k't \quad \text{si } \alpha \neq 1 \quad ; \quad \ln([A]) = \ln(a) - k't \quad \text{si } \alpha = 1.$$

♦ remarque : ceci est bien pour vérifier un ordre "connu" (prévu par un raisonnement de mécanisme), mais peu pratique si l'ordre est inconnu.

1.2. Plusieurs ordres partiels

• On peut étudier d'une façon analogue, à l'aide de la variable "avancement de réaction", le cas de réactions avec plusieurs ordres partiels.

Par exemple pour une réaction dont la cinétique est d'ordre deux :

$$v = k [A] [B] = -\frac{[A]^*}{\nu_A} = -\frac{[B]^*}{\nu_B} \quad \text{avec} \quad [A] = a - \nu_A x \quad \text{et} \quad [B] = b - \nu_B x$$

c'est-à-dire : $x^* = k (a - \nu_A x) (b - \nu_B x)$ (en posant $a = [A]_0$ et $b = [B]_0$).

Si les proportions sont stœchiométriques : $\frac{a}{\nu_A} = \frac{b}{\nu_B} = C$, et on obtient :

$$\frac{dx}{(C-x)^2} = k \nu_A \nu_B dt \quad ; \quad \frac{1}{C-x} - \frac{1}{C} = k \nu_A \nu_B t \quad ; \quad x = \frac{C k a b t}{C + k a b t}.$$

Si les proportions ne sont pas stœchiométriques : $C' = \frac{a}{\nu_A} \neq \frac{b}{\nu_B} = C''$, et

l'expression peut se décomposer en fractions rationnelles simples :

$$\frac{\lambda dx}{C' - x} + \frac{\mu dx}{C'' - x} = k \nu_A \nu_B dt \quad \text{avec} \quad \lambda = -\mu = \frac{1}{C'' - C'} ;$$

$$\ln\left(\frac{C'' - x}{C''}\right) - \ln\left(\frac{C' - x}{C'}\right) = \alpha t \quad \text{avec} \quad \alpha = (C'' - C') k \nu_A \nu_B ;$$

$$x = \frac{C' C'' (1 - e^{\alpha t})}{C' - C'' e^{\alpha t}}, \quad \text{d'où on tire [A] et [B].}$$

♦ remarque : pour $t \rightarrow \infty$ on retrouve le réactif en défaut : $x \rightarrow \inf(C', C'')$.

• De même, pour une cinétique : $v = k [A]^2 [B] = -\frac{[A]^*}{\nu_A} = -\frac{[B]^*}{\nu_B}$

avec $[A] = a - \nu_A x$ et $[B] = b - \nu_B x$ on obtient : $x^* = k \cdot (a - \nu_A x)^2 (b - \nu_B x)$.

Considérons pour simplifier le cas particulier (pour lequel B est en excès) :

$$\nu_A = 2 ; \nu_B = 1 ; a = b \text{ (noté } c).$$

Alors la décomposition en fraction rationnelles simples donne :

$$\frac{dx}{c - x} + \frac{4x dx}{(c - 2x)^2} = \frac{dx}{c - x} - 2 \frac{dx}{c - 2x} + 2c \frac{dx}{(c - 2x)^2} = k c^2 dt$$

$$\text{d'où on tire : } \ln\left(\frac{c - 2x}{c - x}\right) + \frac{c}{c - 2x} = k c^2 t + 1.$$

♦ remarque : d'après $t(x)$, on peut en déduire $x(t)$ numériquement.

 *exercices n° I et II.*

2. Réactions renversables

2.1. Réactions d'ordre 1

• Pour une réaction $A \rightleftharpoons B$ en une étape de mécanisme d'ordre 1, opposée à son inverse d'ordre 1, avec des constantes respectives k_1 et k_2 , les deux mécanismes microscopiques (décrits par deux avancements x_1 et x_2) correspondent aux vitesses : $v_1 = x_1^* = k_1 [A]$ et $v_2 = x_2^* = k_2 [B]$.

À l'échelle macroscopique, seule la superposition est observable ; on peut la décrire par un avancement algébrique : $x = x_1 - x_2$ correspondant à la vitesse globale : $v = x^* = k_1 [A] - k_2 [B]$.

• En utilisant : $a = [A]_0$; $[A] = a - x$; $b = [B]_0$ et $[B] = b + x$ on obtient :

$$\frac{dx}{\lambda - x} = (k_1 + k_2) dt \quad \text{avec : } \lambda = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}.$$

On en tire : $x = \lambda \cdot \{1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\}$ puis $[A]$ et $[B]$.

• On en déduit que l'évolution tend vers une limite : $x = \lambda$ qui correspond à : $[A]_\infty = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (a + b)$; $[B]_\infty = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot (a + b)$; $K = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_2}$ ("constante d'équilibre" qui peut se déduire directement de : $v = k_1 [A] - k_2 [B] = 0$).

👉 remarque : cette propriété se généralise à une réaction équilibrée quelconque $\sum v_i A_i \rightleftharpoons \sum v'_j A'_j$ avec une constante d'équilibre :

$$K = Q_{eq} = \frac{\prod [A'_j]_\infty^{v'_j}}{\prod [A_i]_\infty^{v_i}} \quad (\text{loi de Guldberg et Waage}).$$

♦ remarque : expérimentalement, k_1 et k_2 peuvent se déduire de la constante d'équilibre $K = \frac{k_1}{k_2}$ et de la vitesse initiale $v(0) = \lambda \cdot (k_1 + k_2) = k_1 a - k_2 b$.

2.2. Réactions d'ordres 1 et 2

• Pour une réaction en une étape de mécanisme d'ordre 2, opposée à son inverse d'ordre 1 : $A + B \rightleftharpoons C$ avec des constantes respectives k_1 et k_2 , les deux mécanismes microscopiques (décrits par deux avancements x_1 et x_2) correspondent aux vitesses : $v_1 = x_1^* = k_1 [A][B]$ et $v_2 = x_2^* = k_2 [C]$.

À l'échelle macroscopique, seule la superposition est observable ; on peut la décrire par un avancement algébrique : $x = x_1 - x_2$ correspondant à la vitesse globale : $v = x^* = k_1 [A][B] - k_2 [C]$.

• On peut en déduire que s'il y a une limite elle est forcément $x = \lambda$ qui correspond à $v = 0$, d'où une constante d'équilibre : $K = \frac{[C]_{\infty}}{[A]_{\infty}[B]_{\infty}} = \frac{k_1}{k_2}$.

• En utilisant : $[A] = a - x$; $[B] = b - x$ et $[C] = c + x$ on obtient l'équation :
 $x^* = k_1 \cdot (a - x)(b - x) - k_2 \cdot (c + x)$.

En notant x' et x'' les racines du polynôme du second degré, classées dans cet ordre ($x' < x''$ car $\Delta = (a - b)^2 + \frac{k_2}{k_1} \left[\frac{k_2}{k_1} + 2(a + b) + 4c \right] > 0$) et dont l'une est forcément λ , on en déduit :

$$\frac{dx}{(x - x')(x - x'')} = k_1 dt = \frac{1}{x' - x''} \left(\frac{dx}{x - x'} - \frac{dx}{x - x''} \right)$$

puis : $-k_1 \cdot (x'' - x') t = \ln \left(\left| \frac{x - x'}{-x'} \right| \cdot \left| \frac{-x''}{x - x''} \right| \right) = \ln \left(\frac{x - x'}{-x'} \cdot \frac{-x''}{x - x''} \right)$

(compte tenu du fait que $x - x'$ et de $x - x''$ ne peuvent pas changer de signe, car ils devraient passer par zéro et la réaction s'arrêterait).

• On en tire : $\frac{x - x'}{x'} \cdot \frac{x''}{x - x''} = e^{-k_1 \cdot (x'' - x') t}$; puis : $x = x' x'' \frac{1 - e^{-k_1 \cdot (x'' - x') t}}{x'' - x' e^{-k_1 \cdot (x'' - x') t}}$.

♦ remarque : on peut vérifier que la limite est $\lambda = x'$.

3. Réactions parallèles successives

- On considère deux réactions successives en une étape de mécanisme :



- Dans ce cas, l'utilisation des variables avancements de réactions (x_1 et x_2) n'est pas forcément le plus pratique car on peut intégrer de proche en proche (en notant $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$, ...): $-[A]' = v_1 = k_1[A]$ et $[A] = a e^{-k_1 t}$, donc : $[B] = b + a.(1 - e^{-k_1 t})$.

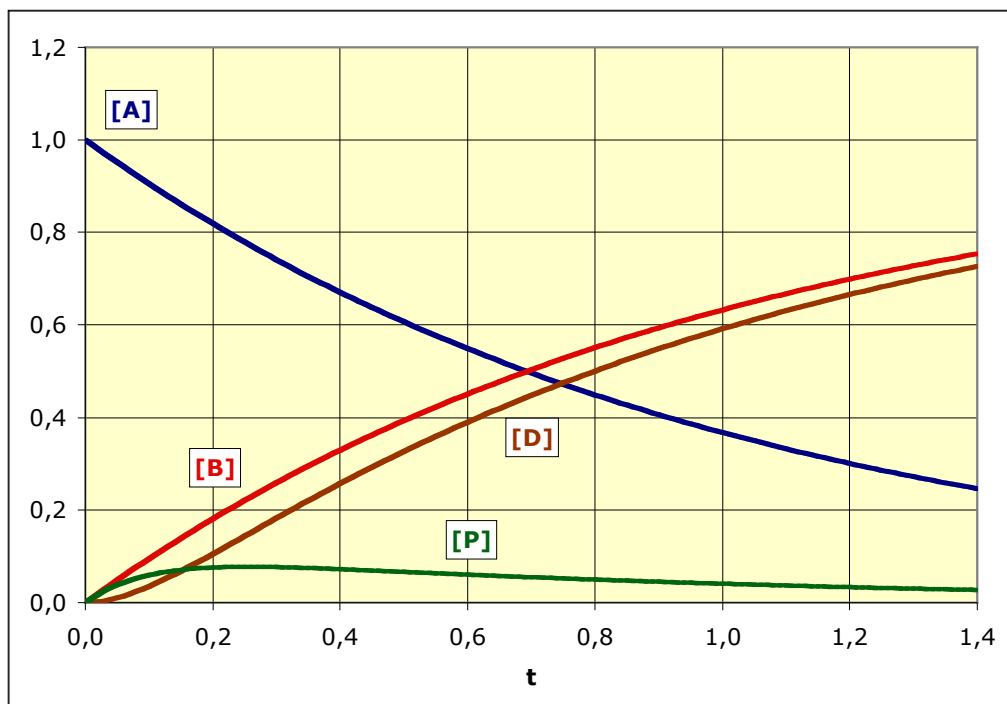
- On en tire : $[P]' = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[P]$ c'est-à-dire $[P]' + k_2[P] = k_1 a e^{-k_1 t}$.

Ensuite (si $k_2 \neq k_1$) : $[P] = \lambda e^{-k_2 t} + \mu a e^{-k_1 t}$ avec $\mu = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$ et $\lambda = p - \mu a$.

Enfin : $[D]' = k_2 [P]$ et $[D] = -\lambda e^{-k_2 t} - \mu \frac{k_2}{k_1} a e^{-k_1 t} + \alpha$

avec $\alpha = d + \lambda + \mu \frac{k_2}{k_1} a = d + p + a$.

- Dans le cas où $b = p = d = 0$, l'allure des variations est la suivante :



♦ remarque : le bilan global correspond à $A \rightarrow B + D$ mais la signification de l'expression "vitesse globale" n'est pas définie clairement : $-[A]^* \neq [D]^*$ (on peut raisonner avec les variables avancement de réaction, mais il faut bien comprendre qu'il y a ici deux réactions donc deux avancements).

 *exercices n° III, IV, V, VI et VII.*