

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 : $v = -[A]^{\bullet} = k' [A]^{\alpha}$, on obtient par intégration (en posant $a = [A]_0$) :

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

Ceci peut se ramener à l'étude de droites :

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

◊ 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 :

$$v = k [A] [B] = -\frac{[A]^{\bullet}}{v_A} = -\frac{[B]^{\bullet}}{v_B} \quad \text{avec} \quad [A] = a - v_A x \quad \text{et} \quad [B] = b - v_B x$$

c'est-à-dire : $x^{\bullet} = k (a - v_A x) (b - v_B x)$ (en posant $a = [A]_0$ et $b = [B]_0$).

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

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

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

l'expression peut se décomposer en fractions rationnelles simples :

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

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

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

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

• De même, pour une cinétique : $v = k [A]^2 [B] = -\frac{[A]^\bullet}{v_A} = -\frac{[B]^\bullet}{v_B}$

avec $[A] = a - v_A x$ et $[B] = b - v_B x$ on obtient : $x^\bullet = k.(a - v_A x)^2 (b - v_B x)$.

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

$$v_A = 2 ; v_B = 1 ; a = b \quad (\text{noté } c).$$

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 (décris par deux avancements x_1 et x_2) correspondent aux vitesses : $v_1 = x_1 \cdot = k_1 [A]$ et $v_2 = x_2 \cdot = k_2 [B]$.

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 : $v = x \cdot = k_1 [A] - k_2 [B]$.

- 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 (décris par deux avancements x_1 et x_2) correspondent aux vitesses : $v_1 = x_1 \cdot = k_1 [A][B]$ et $v_2 = x_2 \cdot = k_2 [C]$.

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 : $v = x \cdot = k_1 [A][B] - k_2 [C]$.

- 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 : $x \cdot = k_1 \cdot (a - x) (b - x) - k_2 \cdot (c + x)$.

En notant x' et x'' les racines du polynôme du second degré, classées dans cet ordre ($x' < x''$ car $\Delta = (a - b)^2 + \frac{k_2}{k_1} [\frac{k_2}{k_1} + 2(a + b) + 4c] > 0$) 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 $\lambda = x'$.

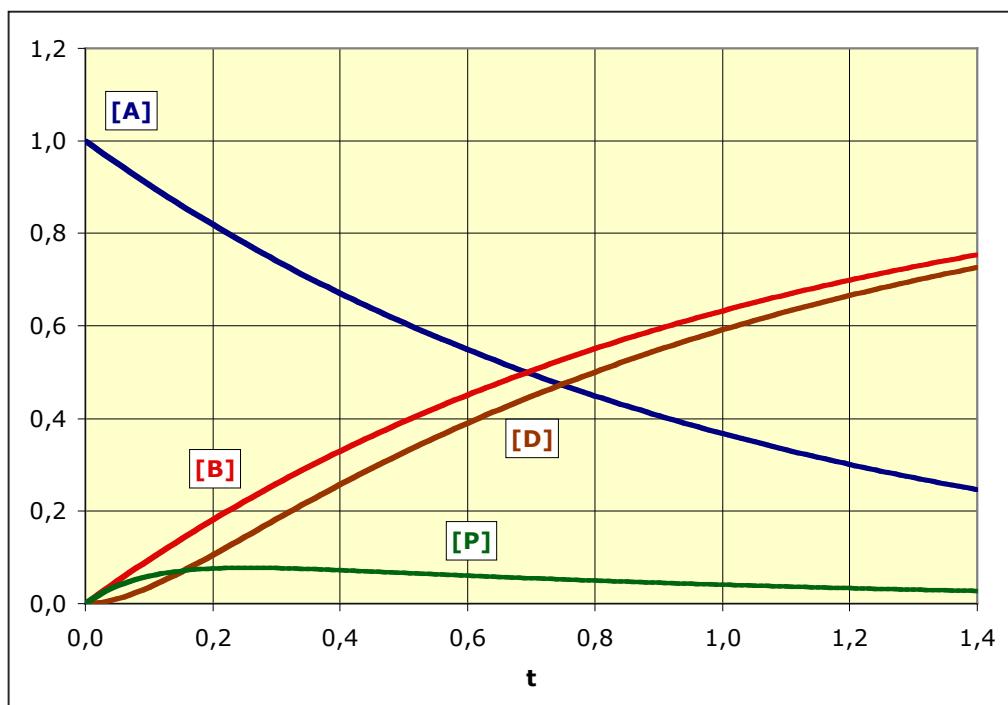
3. Réactions parallèles successives

- On considère deux réactions successives en une étape de mécanisme :
 $A \rightarrow P + B$ et $P \rightarrow D$ (de constantes respectives k_1 et k_2).
- 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.*