

PARTIE I

Cinétique formelle Introduction aux théories des réactions élémentaires

1. Définitions préliminaires

La « cinétique chimique » étudie la transformation chimique des systèmes au cours du temps.

La « réaction chimique » transforme les « réactifs » en « produits ».

Les « espèces ou entités intermédiaires » sont celles qui apparaissent **et** disparaissent pendant la réaction.

On distingue :

- la « réaction globale » qui décrit la transformation *macroscopique* et dont la « cinétique formelle » établit les lois d'évolution temporelle de composition.
- la « réaction élémentaire » qui décrit le processus *microscopique* par lequel s'effectue la transformation des *entités moléculaires*.

Le « mécanisme réactionnel » décrit l'ensemble des réactions élémentaires participant à une réaction globale. Il établit le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

Représentation d'une réaction

Toute « équation chimique » représente à la fois la transformation de la matière **et** la conservation des éléments.

1.1. Échelle macroscopique

Une « réaction globale » s'écrit avec le signe =

Exemple : l'équation $\nu_A A + \nu_B B = \nu_L L + \nu_M M$ représente les réactifs A et B et les produits L et M affectés des coefficients stoechiométriques ν_A , ν_B , ν_L , ν_M . Elle ne précise pas s'il y a eu apparition **et** disparition d'entités intermédiaires. C'est une « équation-bilan ».

L'évolution temporelle de la réaction $\nu_A A + \nu_B B = \nu_L L + \nu_M M$ se traduit par la variation du nombre des entités chimiques présentes dans le système.

Soit n et n_0 les nombres de *moles* des entités à l'instant t et à l'instant initial. Le nombre de moles des substances A ou B *disparues* au cours de la réaction est $(n_{A_0} - n_A)$ ou $(n_{B_0} - n_B)$; le nombre de moles des substances L ou M *formées* au cours de la réaction est $(n_L - n_{L_0})$ ou $(n_M - n_{M_0})$.

Ces grandeurs sont différentes si les coefficients stoechiométriques le sont.

Cependant, la loi des proportions définies établit les relations :

$$\frac{1}{\nu_A} (n_{A_0} - n_A) = \frac{1}{\nu_B} (n_{B_0} - n_B) = \frac{1}{\nu_L} (n_L - n_{L_0}) = \frac{1}{\nu_M} (n_M - n_{M_0}) = \xi$$

Elles définissent l'avancement de la réaction ξ (ksi), grandeur extensive, ayant la dimension d'un nombre de moles.

1.2. Échelle microscopique

Il est évident qu'une réaction chimique ne peut se produire que s'il y a un contact entre les entités moléculaires réactives. Une « réaction élémentaire » représente la rencontre des entités réactives et le réarrangement des édifices atomiques, *en une seule étape*, pour donner naissance aux produits. Son équation comporte des coefficients stœchiométriques qui sont nécessairement des nombres entiers puisqu'ils représentent des entités moléculaires ; on l'écrit avec le signe \longrightarrow

On appelle « molécularité » d'une réaction élémentaire le nombre d'entités réactives ; c'est aussi la somme des coefficients stœchiométriques affectant les réactifs.

Une réaction élémentaire est mono-, bi- ou trimoléculaire si son équation comporte une, deux ou trois entités réactives.

2. Notions dérivées

Dans un système fermé, homogène, isochore (volume V constant), on définit « l'avancement volumique » x par le rapport $x = \xi/V$, grandeur intensive à partir de laquelle on établit le tableau des concentrations instantanées $[A]$, $[B]$, ... respectivement égales à n_A/V , n_B/V , ...

Temps	$t = 0$	t
A	$[A]_0 = \frac{n_{A_0}}{V}$	$[A] = [A]_0 - \nu_A x$
B	$[B]_0 = \frac{n_{B_0}}{V}$	$[B] = [B]_0 - \nu_B x$
L	$[L]_0 = \frac{n_{L_0}}{V}$	$[L] = [L]_0 + \nu_L x$
M	$[M]_0 = \frac{n_{M_0}}{V}$	$[M] = [M]_0 + \nu_M x$

Le « taux de conversion » du réactif A est défini par :

$$\tau_A = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{\nu_A \xi}{n_{A_0}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{\nu_A x}{[A]_0}$$

Le « taux de conversion » du réactif B est défini par: $\tau_B = \frac{\nu_B x}{[B]_0}$

On peut définir un « taux d'avancement » de la réaction τ si :

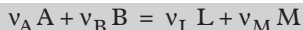
• initialement les proportions sont stœchiométriques $\frac{n_{A_0}}{\nu_A} = \frac{n_{B_0}}{\nu_B}$,
d'où $\tau = \tau_A = \tau_B$.

• un des réactifs est minoritaire (A par exemple) ; on utilise parfois son taux de conversion comme taux d'avancement de la réaction. Alors : $\tau = \tau_A \neq \tau_B$.

S'il y a un seul réactif, la réaction s'écrit : $A = \nu_L L + \nu_M M$.

Le taux d'avancement est appelé « *taux de dissociation* » α du réactif : $\alpha = \tau_A$.

L'évolution temporelle de la réaction chimique



est représentée par le rapport $\frac{\Delta \xi}{\Delta t}$ de la variation de l'avancement de la réaction

$\Delta \xi$ à la durée de temps correspondante Δt ou mieux par la dérivée $\frac{d\xi}{dt}$.

En utilisant la loi des proportions définies (fiche n° 1) :

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{v_L} \frac{dn_L}{dt} = \frac{1}{v_M} \frac{dn_M}{dt}$$

Dans un système **fermé, homogène**, de volume V , on définit « la vitesse de réaction » v par :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

v est une grandeur *intensive, toujours positive*, s'exprimant en concentration par unité de temps (en général $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les systèmes macroscopiques et $\text{particule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les systèmes microscopiques).

Cette expression de la vitesse de réaction peut être généralisée pour s'appliquer dans diverses conditions expérimentales, en particulier pour des systèmes isochores (systèmes dont le volume est constant).

1. Systèmes fermés, homogènes, isochores

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = \dots = +\frac{1}{v_M} \frac{d[M]}{dt}$$

2. Systèmes ouverts, homogènes, isochores

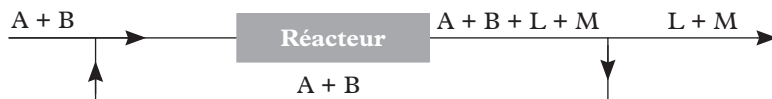
L'unité de volume du système reçoit par unité de temps la quantité Q^+ de réactif A et perd simultanément la quantité Q^- ; elle s'enrichit en A de la quantité $Q_A = Q^+ - Q^-$; en même temps, la réaction transforme A avec la vitesse v . Le bilan instantané de matière A par unité de volume est donc :

$$\frac{d[A]}{dt} = Q_A - v_A v.$$

Cette relation, valable pour le *réactif* A, devient pour le *produit* L :

$$\frac{d[L]}{dt} = Q_L + v_L v.$$

Ce bilan de matière est très utilisé dans l'industrie chimique (fiche n° 10) lorsqu'un réacteur fonctionne en continu avec recyclage des réactifs suivant le schéma :



Les réactifs A et B entrent dans le réacteur et sont en partie seulement transformés en produits L et M. En sortie du réacteur les produits L et M sont séparés et les réactifs A et B sont réintroduits (recyclés) dans le réacteur.

3. Tableau récapitulatif

Le tableau résume les différents cas envisagés.

Système	Fermé		Ouvert
	variable	constant	constant
Volume V			
Vitesse v	$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$ $= \dots$ $= +\frac{1}{v_L} \frac{1}{V} \frac{dn_L}{dt}$ $= \dots$	$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt}$ $= \dots$ $= \frac{1}{v_L} \frac{d[L]}{dt}$ $= \dots$	$\frac{1}{v_A} \left(Q_A - \frac{d[A]}{dt} \right)$ \dots $\frac{1}{v_L} \left(\frac{d[L]}{dt} - Q_L \right)$ \dots

La définition de la vitesse de réaction est évidemment différente pour d'autres conditions expérimentales.

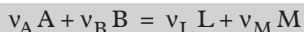
Note : dans un système fermé, homogène, isochore, on utilise souvent la vitesse de disparition du réactif A

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = v_A v$$

ou la vitesse de formation du produit L

$$v_L = +\frac{d[L]}{dt} = v_L v$$

Dans un système **fermé, homogène, isochore**, la vitesse v de la réaction chimique



dépend de plusieurs facteurs dont les deux principaux sont la concentration des réactifs et la température ; ils déterminent les « lois de vitesse » pour l'évolution de la réaction.

1. influence de la concentration des réactifs

Très souvent, la loi de vitesse en fonction des concentrations est un monôme :

$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (\text{loi différentielle de Van t'Hoff})$$

La réaction est alors une « réaction simple » ; k est la « constante de vitesse » ou « vitesse spécifique » ; α et β sont les « ordres partiels » de la vitesse par rapport à A et B (le plus souvent seule la concentration des réactifs intervient) ; $\alpha + \beta$ est « l'ordre global » de la vitesse ; α et β sont généralement des nombres entiers, petits, positifs, *mais pas nécessairement*.

La connaissance des conditions initiales, de la constante de vitesse et des ordres partiels détermine la composition du système au cours du temps.

Les lois d'évolution des réactions simples s'obtiennent par intégration de la loi différentielle de Van t'Hoff.

1.1. Systèmes comportant un seul réactif



1.1.1. Réaction d'ordre nul ($\alpha = 0$)

C'est une application particulière du cas général traité au paragraphe 1.1.3 :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (\text{définition de la vitesse})$$

$$v = k[A]^0 = k \quad (\text{définition de l'ordre}).$$

On en déduit « l'équation cinétique » : $\frac{d[A]}{dt} = -k$

qui s'intègre en $[A] = -k t + \text{Cte}$ et, en désignant par $[A]_0$ la concentration initiale du réactif : $[A] = [A]_0 - k t$.

La loi des proportions définies établit (fiche n° 1) :

$$[A]_0 - [A] = \frac{1}{v_L} ([L] - [L]_0) = \frac{1}{v_M} ([M] - [M]_0)$$

$$\text{d'où :} \quad [L] = [L]_0 + v_L k t \quad \text{et} \quad [M] = [M]_0 + v_M k t.$$

1.1.2. Réaction du premier ordre ($\alpha = 1$)

C'est un cas particulier qui ne peut se déduire de la loi générale (paragraphe 1.1.3) pour des raisons purement mathématiques.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (\text{définition de la vitesse})$$

$$v = k[A] \quad (\text{définition de l'ordre}).$$

On en déduit « l'équation cinétique » : $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$, relation différentielle entre la concentration et le temps,

$$\text{qui s'intègre en } \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k t \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 \exp(-k t).$$

La loi des proportions définies (fiche n° 1) permet d'obtenir la concentration des produits en fonction du temps :

$$[L] = [L]_0 + v_L [A]_0 (1 - \exp(-k t))$$

$$[M] = [M]_0 + v_M [A]_0 (1 - \exp(-k t)).$$

On définit le « temps de demie réaction » (ou demi-réaction) $t_{1/2}$, de « tiers de réaction » $t_{1/3}$, ... comme les durées nécessaires pour **consommer** respectivement la moitié, le tiers, ... du réactif initial. Il en **reste** donc la moitié, les deux tiers, ... On obtient :

$$\frac{1}{2} [A] = [A]_0 \exp(-k t_{1/2}) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,693}{k}$$

$$\frac{2}{3} [A]_0 = [A]_0 \exp(-k t_{1/3}) \Rightarrow t_{1/3} = \frac{1}{k} \ln \frac{3}{2} = \frac{0,405}{k}.$$

1.1.3. Réaction d'ordre $\alpha \neq 1$

$$\text{L'équation cinétique } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha$$

$$\text{s'intègre en } \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{1}{[A]^{\alpha-1}} - \frac{1}{[A]_0^{\alpha-1}} \right) = k t.$$

Il est encore aisé de calculer les temps de demie ou de tiers de réaction. Indiquons les résultats pour les cas les plus simples :

Réaction d'ordre nul :

$$[A] = [A]_0 - k t \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad ; \quad t_{1/3} = \frac{[A]_0}{3k}.$$

Réaction du second ordre :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad ; \quad t_{1/3} = \frac{1}{2k[A]_0}.$$

La loi des proportions définies permet encore de calculer les concentrations des produits.

1.2. Systèmes comportant plusieurs réactifs

Soit la réaction $\nu_A A + \nu_B B = \nu_L L + \nu_M M$ dont la vitesse possède les ordres α et β . Afin de ne pas faire jouer un rôle particulier à un quelconque des réactifs, on introduit l'avancement volumique x pour exprimer la vitesse et les concentrations (voir fiche n° 1).

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (\text{définition de la vitesse})$$

$$v = k([A]_0 - \nu_A x)^\alpha ([B]_0 - \nu_B x)^\beta \quad (\text{définition de l'ordre}).$$

L'équation cinétique est :

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - \nu_A x)^\alpha ([B]_0 - \nu_B x)^\beta.$$

Elle est d'intégration complexe, sauf pour des cas particuliers.

Si $\alpha = \beta = 1$, on obtient par exemple :

$$\ln \frac{[A]_0 \cdot [B]}{[B]_0 \cdot [A]} \frac{1}{\nu_A [B]_0 - \nu_B [A]_0} = k t$$

Une telle loi est difficile à vérifier expérimentalement, c'est pourquoi on simplifie l'expression théorique exacte en utilisant des méthodes d'approximation (fiche n° 8).

1.3. « Ordre initial », « ordre en fonction du temps »

Dans la majorité des cas, l'ordre de la vitesse est une grandeur caractéristique d'une réaction. Toutefois, si une entité chimique apparaît au cours de la réaction et qu'elle influence la vitesse, il est évident que l'ordre global à l'instant initial sera différent de celui constaté lorsque toutes les entités sont présentes, donc en fonction du temps.

2. Influence de la température

La constante de vitesse k dépend de la température suivant une loi très importante et souvent suivie, la **loi d'Arrhénius** :

$$k = A_f \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

– T est la température absolue en kelvin

– R est la constante du gaz parfait : $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

– A_f est le « facteur de fréquence » ou encore le « facteur préexponentiel ». Il a la même dimension que k .

– E_a est « l'énergie d'activation ».

La loi d'Arrhénius est souvent exprimée sous sa forme logarithmique :

$$\ln k = \ln A_f - \frac{E_a}{RT}$$

La loi d'Arrhénius met en évidence la grande sensibilité de la constante de vitesse à la température ; ceci justifie la conservation des aliments par le froid et l'utilisation d'un thermostat pour les mesures de cinétique.

3. Dimension des grandeurs cinétiques

3.1. Systèmes macroscopiques

- v s'exprime en concentration . temps⁻¹
- k a une dimension qui dépend de l'ordre global :
 - ordre global = 0, k s'exprime en concentration . temps⁻¹
 - ordre global = 1, k s'exprime en temps⁻¹
 - ordre global = α , k s'exprime en concentration^{1- α} . temps⁻¹
- E_a a la même dimension que le produit RT et s'exprime en énergie . mole⁻¹

Unités macroscopiques usuelles :

- concentration : mole . litre⁻¹ : mol . L⁻¹
- temps : seconde : s
- énergie : joule : J
- température : kelvin : K

3.2. Systèmes microscopiques (échelle atomique ou moléculaire)

- v s'exprime en particules . volume⁻¹ . temps⁻¹
- La loi d'Arrhénius prend la forme

$$k = A_f \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

- k_B = constante de Boltzman = $\frac{R}{N}$
- E_a s'exprime en énergie . particule⁻¹
- N est le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)