
Éléments de cinétique

*B. Le Gorrec*¹

Septembre 2004

¹Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement des auteurs, de leurs ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 15 Mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal. La loi du 11 Mars autorise uniquement, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part et, d'autre part, les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Table des matières

1	Éléments de cinétique	1
1.1	Vitesse d'une réaction	1
1.1.1	Définition	1
1.1.2	Vitesse d'une réaction en phase homogène	2
1.1.3	Expression de la vitesse d'une réaction en cinétique hétérogène	2
1.1.4	Techniques de mesures des vitesses de réactions	3
1.2	Mécanisme d'un processus élémentaire	3
1.2.1	Cinétique en phase gazeuse	3
1.2.2	Interprétation du paramètre cinétique, théorie du complexe activé	3
1.2.3	Cinétique en phase liquide homogène	4
1.2.4	Influence de l'environnement sur la vitesse de réaction	4
1.3	Bilan réactionnel, mécanisme réactionnel	5
1.4	Étapes réactionnelles inversible et non inversibles	5
1.5	Étapes cinétiquement réversibles ou irréversibles	7
1.6	Ordre de réaction	7
1.6.1	Définition	7
1.6.2	Cas des réaction élémentaires	8
1.6.3	Cas d'une réaction bilan	8
1.6.4	Recherche des ordres partiels de réaction	8
1.7	Discrimination de mécanismes réactionnels	10
2	Cinétique homogène formelle	11
2.1	Introduction	11
2.2	Généralités	11
2.2.1	Rappels : description d'un mécanisme, écriture	11
2.2.2	Expression des vitesses de réaction	11
2.2.3	Relation entre vitesse de réaction et variation du nombre de moles	12
2.2.4	Évolution des différentes concentrations au cours de la réaction	12
2.3	Réaction élémentaire non inversible n'impliquant qu'un réactif	12
2.3.1	Système général d'équations	12
2.3.2	Cas général	13
2.3.3	Réaction du premier ordre	14
2.4	Réaction élémentaire inversible n'impliquant qu'un réactif	16
2.4.1	Système général d'équations	16
2.4.2	Évolution temporelle des concentrations : cas où $\nu_A = \nu_B = 1$	16
2.5	Calcul des constantes d'équilibres en phase homogène	18
2.5.1	Approche cinétique de l'équilibre	18
3	Exercices	21

Éléments de cinétique

La cinétique homogène étudie la vitesse des réactions qui se déroulent dans l'espace à trois dimensions (dans le volume) d'une phase homogène (cinétique homogène), liquide ou gazeuse ou à la surface de contact (interphase) de deux phases distinctes (cinétique hétérogène chimique et cinétique des réactions électrochimiques).

Par exemple, la dissociation de l'acide acétique CH_3COOH dans l'eau en ion acétate CH_3COOH^- et ion H_3O^+ , est une réaction qui se déroule au sein d'une solution homogène et la cinétique de la réaction de dissociation est la même en tout point de la solution.

Par contre la réaction de dissolution d'un gaz dans une solution est localisée à la surface de contact entre la phase gazeuse et la phase liquide. La cinétique de la réaction de dissolution du gaz dans la solution est la même en tout point de sa surface.

1 Vitesse d'une réaction

1.1 Définition

Une réaction chimique ou électrochimique transforme des réactifs en produits. Le nombre de moles des réactifs diminue au cours du temps celui des produits augmente. Par exemple lorsque l'on met en présence l'oxyde d'azote avec du trioxygène (ozone) il se forme du dioxygène et du dioxyde d'azote. La réaction s'écrit :



Au cours du temps le nombre de mole initial de NO et de O_3 diminue et le nombre de moles de NO_2 et de O_2 augmente. Les variations dN_{NO} et dN_{O_3} du nombre de moles de NO et de O_3 sont négatives et celles dN_{NO_2} et dN_{O_2} du nombre de moles de NO_2 et de O_2 sont positives.

Une vitesse étant la variation temporelle d'une grandeur, la vitesse de réaction est définie à partir de la variation d'un nombre de moles. Elle est par définition proportionnelle au taux de variation du nombre de moles d'une espèce.

$$v(t) \propto \frac{dN}{dt} \quad (1.2)$$

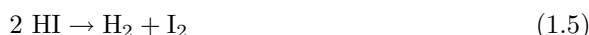
La vitesse d'une réaction est comptée positivement dans le sens de déroulement spontané ou naturel de la réaction. Dans la réaction ci-dessus prise comme exemple, les coefficients stœchiométriques des réactifs et ceux des produits étant égaux à 1 on constate que :

$$-dN_{\text{NO}}(t) = -dN_{\text{O}_3}(t) = dN_{\text{NO}_2}(t) = dN_{\text{O}_2}(t) \quad (1.3)$$

et la vitesse est définie par les relations :

$$v(t) = -\frac{dN_{\text{NO}}(t)}{dt} = -\frac{dN_{\text{O}_3}(t)}{dt} = \frac{dN_{\text{NO}_2}(t)}{dt} = \frac{dN_{\text{O}_2}(t)}{dt} \quad (1.4)$$

Considérons le cas des réactions chimiques pour lesquelles les coefficients stoechiométriques des réactifs et ceux des produits sont différents, par exemple la réaction de décomposition de l'acide iodhydrique HI qui se transforme en phase gazeuse en diode et dihydrogène selon :



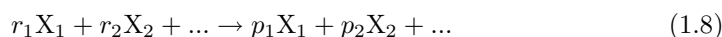
La variation temporelle dN_{HI} du nombre de moles de HI est en valeur absolue le double de celles de dN_{H_2} et dN_{I_2} ce qui conduit à la relation :

$$-\frac{1}{2} \frac{dN_{\text{HI}}}{dt} = \frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dN_{\text{I}_2}}{dt} \quad (1.6)$$

On définit alors **la vitesse de la réaction** comme la dérivée par rapport au temps d'un nombre de moles d'une espèce de la réaction divisée par son coefficient stoechiométrique et convertie en nombre positif. Soit pour l'exemple considéré :

$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{dN_{\text{HI}}}{dt} = \frac{dN_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dN_{\text{I}_2}}{dt} \quad (1.7)$$

Plus généralement pour une réaction entre n réactifs et produits :



qui s'écrit plus généralement :

$$\sum_{i=1}^n r_i X_i \rightarrow \sum_{i=1}^n p_i X_i \quad (1.9)$$

la vitesse de la réaction $v(t)$ qui s'exprime en mol s^{-1} a pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} \quad (1.10)$$

1.2 Vitesse d'une réaction en phase homogène

Dans une phase homogène de volume V on rapporte généralement les vitesses des réactions au volume réactionnel. Elles s'expriment en $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ et ont pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{V(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} = \frac{1}{(p_i - r_i)} \frac{dc_{X_i}}{dt} \quad (1.11)$$

où c_{X_i} est la concentration d'une espèce consommée ou produite.

1.3 Expression de la vitesse d'une réaction en cinétique hétérogène

En cinétique hétérogène les réactions sont localisées à la surface de contact entre phases. La vitesse d'une réaction hétérogène est proportionnelle la surface de contact entre les deux phases ⁽¹⁾. La vitesse d'une réaction hétérogène se définit comme une densité de vitesse de réaction, c'est à dire le flux d'une espèce à la surface où se déroule la réaction. Ce flux est représenté par le même symbole $v(t)$ que la vitesse de réaction et est aussi appelé à tort "vitesse de réaction". Il s'exprime en $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ et a pour expression :

$$v(t) = \frac{1}{S(p_i - r_i)} \frac{dN_{X_i}}{dt} \quad (1.12)$$

Il est recommandé en cinétique hétérogène, lorsque l'on établit des relations entre vitesses de réactions, de vérifier leur validité par une analyse dimensionnelle.

¹C'est la raison pour laquelle pour oxygéner l'eau d'un aquarium on y fait barboter de l'air en utilisant un dispositif poreux appelé aérateur. Les nombreuses petites bulles qu'il crée augmentent la surface de contact entre l'air et l'eau et l'oxygénation de l'eau est ainsi beaucoup plus rapide que celle qui se produit naturellement sans ce dispositif.

1.4 Techniques de mesures des vitesses de réactions

La mesure expérimentale de la vitesse d'une réaction s'effectue principalement à partir de la mesure de l'évolution temporelle de la concentration des réactifs et des produits au cours de la réaction. Les techniques de mesure des vitesses des réactions sont principalement celles de mesure de concentrations. On peut ainsi utiliser des méthodes de dosage volumétriques, des méthodes conductimétriques ou des méthodes spectroscopiques ou tout autre méthode permettant de suivre les concentrations des réactifs et des produits au cours de la réaction.

2 Mécanisme d'un processus élémentaire

2.1 Cinétique en phase gazeuse

On considère deux gaz A et B présents aux concentrations c_A et c_B dans une enceinte réactionnelle de volume V et réagissant selon l'étape élémentaire :



La théorie cinétique en phase gazeuse admet l'hypothèse simple que la réaction entre les molécules A et B est consécutive aux chocs entre ces particules. A température, pression et volume constants la fréquence des collisions entre particules est directement proportionnelle au nombre de moles des espèces présentes dans l'enceinte réactionnelle. La vitesse de la réaction élémentaire définie par :

$$v(t) = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} \quad (1.14)$$

est proportionnelle au nombre des espèces A et B c'est à dire à leur concentration :

$$v(t) = k c_A(t) c_B(t) \quad (1.15)$$

Le paramètre cinétique k qui dépend de la température à laquelle se fait la réaction est cependant appelé "constante de vitesse" de la réaction. Il est caractéristique d'une réaction donnée.

Les vitesses des deux réactions élémentaires de même molécularité :



dépendent uniquement des valeurs des paramètres cinétiques k_1 et k_2 .

2.2 Interprétation du paramètre cinétique, théorie du complexe activé

Le calcul à priori de la fréquence des chocs, qui prend en compte la taille des molécules, conduit à une valeur de la vitesse de réaction beaucoup plus grande que celle que l'on peut observer expérimentalement. Tous les chocs ne sont pas efficaces. Certains sont élastiques, d'autres se produisent selon une incidence ne permettant pas la réaction. Au cours des chocs les molécules échangent de l'énergie et certaines molécules acquièrent ainsi une énergie de vibration les prédisposant à la réaction.

Cette théorie appelée "théorie du complexe activé" conjecture que seuls les chocs qui se produisent avec une énergie suffisante entre espèces "activées" donnent lieu à une réaction (rupture ou création de liaison). Cette théorie de la collision conduisant

toujours à des écarts importants entre les vitesses calculées et les vitesses expérimentales on a introduit une constante k^o de probabilité ou facteur stérique qui prend en compte la géométrie des espèces réagissantes.

Ces développements théoriques sont complexes et nous admettrons sans démonstration l'expression :

$$k = k^o \exp\left(\frac{W}{RT}\right) \quad (1.18)$$

où W est l'énergie d'activation de la réaction, T la température en K, et R la constante des gaz parfaits, et k le paramètre cinétique. Dans le cas d'une réaction équilibrée, qui a lieu dans un milieu dilué homogène dans lequel on peut assimiler les activités des espèces et leur concentration.

L'énergie d'activation W de la réaction, qui s'exprime en (J mol^{-1}) est une énergie purement chimique dans le cas de réactions chimiques homogènes ou hétérogènes. Elle est l'association d'une énergie chimique et d'une énergie électrique dans le cas d'une réaction électrochimique. Lorsque la température augmente l'énergie cinétique des molécules augmente et les chocs efficaces sont plus nombreux. Une élévation de 10°C de la température double en générale la vitesse d'une étape élémentaire ce qui permet d'évaluer à -50 kJ mol^{-1} la valeur moyenne d'énergie d'activation. La mesure de l'évolution de la vitesse d'une réaction élémentaire avec la température permet le calcul de son énergie d'activation.

2.3 Cinétique en phase liquide homogène

En phase liquide les fréquences des chocs dépendent énormément des charges portées par les espèces qui réagissent. Les réactions entre espèces portant des charges opposées sont favorisées alors que celles se produisant entre charge de même signe sont défavorisées en raison des attractions ou répulsions électrostatiques. Il en est de même en ce qui concerne les énergies d'activation et l'on constate que les interactions de nature électrostatiques l'emportent sur les autres contributions énergétiques et que le paramètre cinétique k de la réaction dépend de la force ionique du milieu. La solvation des espèces a aussi une influence sur la vitesse de la réaction et la valeur de k dépend du solvant dans lequel a lieu la réaction.

2.4 Influence de l'environnement sur la vitesse de réaction

Les solutions très diluées sont considérées comme des solutions idéales. Dans ces solutions la vitesse d'une étape élémentaire est proportionnelle aux concentrations des espèces qui interviennent dans l'étape réactionnelle et ne dépend pas de la composition de la solution. Cette relation n'est plus vérifiée dans des solutions plus concentrées où la vitesse de la réaction est fonction de l'activité de l'espèce réactionnelle produit du coefficient d'activité γ_i par la fraction molaire x_i de l'espèce :

$$a_i = \gamma_i x_i = \gamma_i \frac{N_i}{N_T} \quad (1.19)$$

où N_i est le nombre de moles de l'espèce X_i et N_T le nombre total de moles. En exprimant les concentrations il vient :

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^o} = \gamma_i \{c_i\} \quad (1.20)$$

où c^o est la concentration standard qui vaut 1 mol L^{-1} .

Dans les solutions concentrées le coefficient d'activité peut être calculé à partir de la force ionique de la solution en utilisant les résultats de la théorie de Debye Hückel. Ces coefficients sont très souvent implicitement intégrés aux paramètres cinétique dont les valeurs sont déterminées pour une composition de solution donnée.

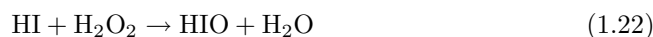
3 Bilan réactionnel, mécanisme réactionnel

Le calcul de la fréquence des chocs entre particules montre qu'elle décroît très vite avec le nombre de particules mises en jeu au cours d'un choc. La fréquence des chocs mettant en jeu trois particules est extrêmement faible et celle mettant en jeu plus de trois particules est pratiquement nulle. Ces calculs permettent d'affirmer que les réactions qui mettent en jeu plus de trois réactifs sont des bilans réactionnels qui ne correspondent pas aux réactions réelles. Dans ce cas la transformation des réactifs en produits se fait selon un chemin réactionnel qui est constitué d'une succession d'étapes élémentaires. L'ensemble de ces étapes cinétiques élémentaires constitue le mécanisme réactionnel.

Le bilan réactionnel de la réaction de décomposition en solution aqueuse de l'eau oxygénée H_2O_2 par l'iodure d'hydrogène HI s'écrit :



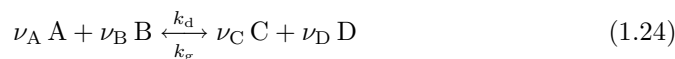
En fait il a été montré que cette réaction était un bilan réactionnel qui pouvait se décomposer en deux étapes élémentaires qui s'écrivent :



La première étape produit une molécule d'eau et l'intermédiaire HIO, qui est consommé dans la seconde étape, n'apparaît pas dans le bilan réactionnel. La recherche des mécanismes réactionnels est l'activité principale du cinéticien. Dans cette quête il utilise de nombreux moyens, tels par exemple la spectroscopie, pour mettre en évidence les intermédiaires de réactions permettant de conjecturer les différentes étapes d'un mécanisme réactionnel qui expliquent les vitesses mesurées expérimentalement. Ceci explique que de nombreux mécanismes de réaction soient encore mal connus ou discutés.

4 Étapes réactionnelles inversible et non inversibles

Une étape réactionnelle peut se dérouler dans le sens direct et le sens inverse. Dans ce cas elle est dite inversible et on utilise dans l'écriture de la réaction le symbole \leftrightarrow . Par exemple pour la réaction élémentaire (une seule étape) :



k_d est le paramètre cinétique de la réaction partielle se déroulant dans le sens direct (vers la droite), k_g le paramètre cinétique de la réaction partielle se déroulant dans le sens inverse (vers la gauche). La vitesse globale $v(t)$ de cette réaction s'écrit :

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) - k_g c_C^{\nu_C}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (1.25)$$

où $c_A(t)$, $c_B(t)$, $c_C(t)$, $c_D(t)$ sont respectivement les concentrations volumiques ou superficielles des réactifs et des produits au temps t , $v_d(t)$ la vitesse de la réaction partielle se déroulant dans le sens direct (vers la droite), $v_g(t)$ la vitesse de la réaction

partielle se déroulant dans le sens inverse (vers la gauche).

Le stade final de la réaction ($t \rightarrow \infty$) est dans ce cas l'équilibre qui est atteint lorsque la vitesse de la réaction partielle se déroulant dans le sens direct est égal à celle qui à lieu en sens inverse :

$$v_d(t) = v_g(t) \quad (1.26)$$

Ceci se produit lorsque $t \rightarrow \infty$ et la vitesse globale $v(t)$ de la réaction tend alors vers zéro :

$$t \rightarrow \infty \Rightarrow v(t) \rightarrow 0 \quad (1.27)$$

Ce qui conduit à une relation entre les concentrations d'équilibre des différentes espèces. L'équilibre ⁽²⁾ est défini par $v(t) = 0$.

Dans le cas de l'exemple ci dessus la constante d'équilibre à pour expression :

$$K = \frac{k_d}{k_g} = \frac{\{c_{C,\text{éq}}\}^{\nu_C} \{c_{D,\text{éq}}\}^{\nu_D}}{\{c_{A,\text{éq}}\}^{\nu_A} \{c_{B,\text{éq}}\}^{\nu_B}} \quad (1.28)$$

pour une réaction se déroulant dans une solution infiniment diluée dans laquelle les espèce n'interfèrent pas entre elles ou avec les espèces qui ne participent pas à la réaction. Lorsque la solution est plus concentrée ou lorsqu'elle contient d'autres espèces que celles qui participent à la réaction, la constante d'équilibre a pour expression :

$$K = \frac{k_d}{k_g} = \frac{a_{C,\text{éq}}^{\nu_C} a_{D,\text{éq}}^{\nu_D}}{a_{A,\text{éq}}^{\nu_A} a_{B,\text{éq}}^{\nu_B}} \quad (1.29)$$

où a_i est l'activité de l'espèce considérée.

Lorsque la réaction ne se déroule que dans un seul sens on dit que la réaction est non inversible. On utilise dans l'écriture de la réaction le symbole \rightarrow .



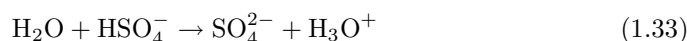
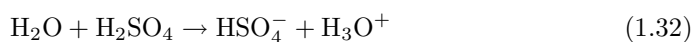
et le paramètre cinétique de la réaction se déroulant dans le sens inverse est nul $k_g = 0$. La vitesse de réaction s'écrit :

$$v(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) \quad (1.31)$$

où $c_A(t)$, $c_B(t)$, sont respectivement les concentrations volumiques ou superficielles des réactifs. Le stade final de la réaction est dans ce cas la disparition totale des réactifs et il n'y a pas d'équilibre lorsque $t \rightarrow \infty$.

Remarque : Dans le cas d'une réaction inversible, le stade final de la réaction est un équilibre. Dans certains cas la concentration des réactifs à l'équilibre est très faible et l'on peut alors admettre la réaction comme quasi totale, bien qu'inversible.

Par exemple dans le cas de la dissociation de l'acide sulfurique, réaction homogène que l'on écrit :



²L'équilibre est atteint lorsque $t \rightarrow \infty$. Lorsque les vitesses de réaction aller et retour sont grandes on peut se trouver en un temps très court dans un état où les concentration des réactifs et des produits sont très voisines de leur concentrations d'équilibre, et en pratique on considère en général que l'équilibre est atteint. Pour un mécanisme comprenant plusieurs étapes cinétiques, l'équilibre est atteint pour $t \rightarrow \infty$ lorsque les vitesses des différentes étapes sont nulles soit $v_i = 0$.

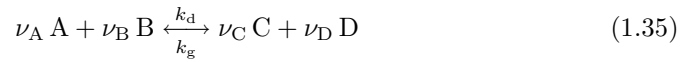
La constante d'équilibre de la première réaction qui a pour expression :

$$K_1 = \frac{a_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.34)$$

vaut $K_1 = 10^3$ et l'on considère en général comme quasi totale la dissociation de l'acide sulfurique sous forme de HSO_4^- et de H_3O^+ . Par contre la constante d'équilibre de la seconde étape vaut $K_2 = 10^{-1,92}$ et la dissociation de HSO_4^- en SO_4^{2-} et H_3O^+ est considérée comme partielle.

5 Étapes cinétiquement réversibles ou irréversibles

Une étape réactionnelle inversible est dite **cinétiquement réversible** lorsque les vitesses des réactions partielles qui se déroulent dans le sens direct et dans le sens inverse sont très grandes devant la vitesse de la réaction globale. Par exemple la réaction élémentaire suivante (une seule étape) :



peut être considérée comme cinétiquement réversible lorsque la vitesse de réaction qui s'écrit :

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) - k_g c_C^{\nu_C}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (1.36)$$

est telle que $v(t) \ll v_d(t)$ et $v(t) \ll v_g(t)$ alors :

$$v_d(t) \approx v_g(t) \quad (1.37)$$

On obtient dans ce cas un état de quasi équilibre dynamique qui est décrit par la relation thermodynamique :

$$K \approx \frac{k_d}{k_g} = \frac{\{c_C(t)\}^{\nu_C} \{c_D(t)\}^{\nu_D}}{\{c_A(t)\}^{\nu_A} \{c_B(t)\}^{\nu_B}} \quad (1.38)$$

Une étape réactionnelle inversible est dite **cinétiquement irréversible** lorsque la vitesse de la réaction qui se déroulent dans le sens direct est très grande devant la vitesse de la réaction qui se déroule dans le sens inverse :

$$v_d(t) \gg v_g(t) \quad (1.39)$$

Par exemple la réaction élémentaire (1.35) qui est supposée irréversible dans le sens droite gauche s'écrit :



et l'on peut alors négliger le terme retour dans l'expression (1.36) de la vitesse de la réaction :

$$v(t) \approx v_d(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) \quad (1.41)$$

6 Ordre de réaction

6.1 Définition

Lorsque la vitesse $v(t)$ d'une réaction non inversible ou cinétiquement irréversible est proportionnelle au monôme de la concentration c_i d'un réactif c'est à dire que $v(t) \propto c_i^n$, on appelle n l'ordre partiel de réaction par rapport à l'espèce i et l'ordre total de la réaction est la somme des ordres partiels.

6.2 Cas des réaction élémentaires

Dans le cas de la réaction élémentaire non inversible :



la vitesse de la réaction a pour expression :

$$v(t) = k_d c_A(t) c_B(t) \quad (1.43)$$

et l'ordre de la réaction est égal à la molécularité de la réaction (somme des coefficients stoechiométriques des réactifs). Les ordres partiels sont les coefficients stoechiométriques des réactifs. Dans cet exemple l'ordre de la réaction est 2, l'ordre partiel par rapport à l'espèce A est de 1 ainsi que l'ordre partiel par rapport à l'espèce B.

Dans le cas plus général d'une réaction élémentaire non inversible ou cinétiquement irréversible qui s'écrit :



la vitesse a pour expression :

$$v(t) = k_d c_A^{\nu_A}(t) c_B^{\nu_B}(t) c_D^{\nu_D}(t) \quad (1.45)$$

L'ordre global d'une réaction élémentaire est la somme des coefficients stoechiométriques de la réaction élémentaire qui sont chacun les ordres partiels de de la réaction par rapport à chaque des réactifs.

Les ordres partiels d'une réaction bilan peuvent être entiers ou fractionnaires. Ils peuvent être nuls ce qui signifie que la concentration du réactif correspondant n'intervient pas dans l'écriture de la vitesse de la réaction.

6.3 Cas d'une réaction bilan

Dans le cas d'une réaction bilan, la vitesse de réaction peut parfois être proportionnelle au monômes de une ou plusieurs concentrations. Dans ce cas ces réaction ont un ordre puisque leur vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v(t) \propto c_A^{n_A}(t) c_B^{n_B}(t) \dots \quad (1.46)$$

les ordres partiels de réaction n_A, n_B, \dots ne sont pas prévisibles et leur valeur doit être déterminée expérimentalement. Il peuvent parfois être égaux aux coefficients stoechiométriques de réactifs, et l'ordre global d'une réaction peut être égal à sa molécularité. Mais ceci est insuffisant pour conclure que la réaction étudiée est une étape élémentaire surtout lorsque l'ordre global de la réaction est supérieur à trois.

Toutes les réactions n'ont pas forcément un ordre de réaction, dans ce cas elles sont dit sans ordre. La recherche de l'ordre d'une réaction est souvent la première étape de l'étude de la cinétique d'une réaction et plusieurs méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour sa détermination.

6.4 Recherche des ordres partiels de réaction

6.4.1 MÉTHODE DIFFÉRENTIELLE DE VANT'HOFF

On considère la vitesse d'une étape élémentaire non inversible ou cinétiquement irréversible mettant en jeu n réactifs et produits de réaction que l'on écrit :



La détermination des ordres partiels de vitesse de réaction par rapport aux différentes espèces X_i s'effectue à partir de la mesure de l'évolution temporelle $c_{X_i}(t)$ des concentrations des réactifs. Cette évolution permet le calcul de vitesses instantanées :

$$v(t) = dc_{X_i}/dt \quad (1.48)$$

de disparition des réactifs à k valeurs du temps de réaction :

$$v(t_1) = dc_{X_i}/dt \quad (1.49)$$

$$v(t_2) = dc_{X_i}/dt \quad (1.50)$$

$$- - - - - \quad (1.51)$$

$$v(t_k) = dc_{X_i}/dt \quad (1.52)$$

La réaction étant supposée non inversible ou cinétiquement irréversible, sa vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v(t_i) = -\frac{1}{(n_i)} \frac{dc_{X_i}}{dt} = k_d \prod_i^n c_{X_i}^{n_i}(t) \quad (1.53)$$

où n est le nombre d'espèces, \prod le symbole mathématique du produit, $c_{X_i}(t)$ la concentration de l'espèce X_i au temps t . On peut déduire les valeurs des ordres n_i et de k_d en résolvant le système d'équation linéaire :

$$\lg v(t_1) = n_1 \lg c_1(t_1) + n_2 \lg c_2(t_1) + \dots + n_k \lg c_k(t_1) + \lg(n_i k_d) \quad (1.54)$$

$$\lg v(t_2) = n_1 \lg c_1(t_2) + n_2 \lg c_2(t_2) + \dots + n_k \lg c_k(t_2) + \lg(n_i k_d) \quad (1.55)$$

$$- - - - - \quad (1.56)$$

$$\lg v(t_m) = n_1 \lg c_1(t_m) + n_2 \lg c_2(t_m) + \dots + n_k \lg c_k(t_m) + \lg(n_i k_d) \quad (1.57)$$

où t_1, t_2, \dots, t_m sont les différents temps auxquels sont mesurés la vitesse de réaction. Cette méthode permet de déterminer les ordres des réactions dont la vitesse est décrite par l'équation (1.45). Ce n'est pas le cas de toutes les réactions.

La définition de l'ordre de réaction n'est pas générale et certaines réactions sont dites sans ordre ce qui signifie que, dans les conditions expérimentales utilisées, la vitesse de la réaction ne peut être définie à partir de la relation (1.45).

Lorsque l'ordre d'une réaction est différent de sa molécularité cela signifie que la réaction n'est pas une étape élémentaire. Cette règle n'est pas applicable en sens inverse, et lorsque l'ordre d'une réaction est égale à molécularité on ne peut pas en déduire que cette réaction est une étape cinétique élémentaire, surtout lorsque la molécularité est supérieure à 3.

Par exemple la réaction de décomposition non inversible de NO_2Cl s'écrit :



La détermination de l'ordre partiel de réaction par rapport aux constituants montre que la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v(t) = -\frac{dc_{\text{NO}_2\text{Cl}}}{dt} = k c_{\text{NO}_2\text{Cl}}(t) \quad (1.59)$$

et la réaction (1.58) n'est pas un étape élémentaire mais un bilan réactionnel.

6.4.2 MÉTHODE DE DÉGÉNÉRESCENCE DE L'ORDRE D'OSTWALD

La détermination des ordres partiels d'une vitesse réactionnelle par rapport aux différentes espèces est effectuée à partir de la mesure de l'évolution temporelle de la concentration d'un réactif, tous les autres étant introduits en large excès. Cette évolution permet le calcul de la vitesses instantanée :

$$v_i(t) = -\frac{dc_i(t)}{dt} \quad (1.60)$$

de disparition du réactif étudié. La vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v(t) = v_i(t) = -\frac{dc_{X_i}(t)}{dt} = n_i A k_d c_{X_i}^{n_i} \quad (1.61)$$

La valeurs de n_i est déduite du tracé du graphe de la relation affine :

$$\lg v_i(t) = n_i \lg c_{X_i}(t) + \lg A + \lg k_d + \lg n_i \quad (1.62)$$

7 Discrimination de mécanismes réactionnels

La détermination de l'ordre d'une réaction est très utile dans la recherche de mécanismes réactionnels. Cependant il n'y a pas de méthode permettant de proposer un mécanisme à partir de la seule connaissance des ordres partiels réactionnels. En général la proposition d'un ou de plusieurs mécanismes réactionnels expliquant le déroulement d'une réaction s'effectue au terme d'une étude expérimentale qui comprend en général :

- la mesure de l'évolution temporelle des concentrations des réactifs et des produits au cours de la réaction. Cette détermination fait appel aux techniques de mesure des concentrations (volumétrie, spectroscopie etc...)
- l'identification des espèces intermédiaires, quand cela est possible (technique spectroscopiques, marquage des molécules etc...)

Au terme de cette étude expérimentale le cinéticien conjecture un ou plusieurs mécanismes. L'étude théorique de ces mécanismes confrontée aux résultats expérimentaux permet de retenir un ou plusieurs mécanismes susceptibles d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus. Les mécanismes réactionnels proposés ne sont pas toujours discernables dans les conditions expérimentales utilisées et plusieurs mécanismes peuvent convenir pour expliquer un même bilan réactionnel. De nombreux mécanismes sont encore discutés.

Cinétique homogène formelle

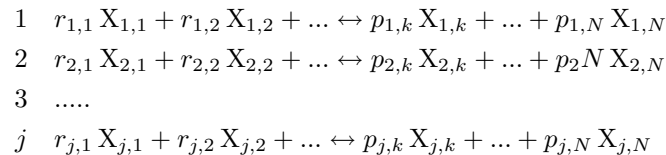
1 Introduction

La théorie des chocs montre que les étapes cinétiques élémentaires mettent en jeu trois espèces chimiques au plus. Les mécanismes réactionnels étant composés d'étapes élémentaires il est donc intéressant d'étudier le comportement de réactions élémentaires types qui mettent en jeu de une à trois espèces.

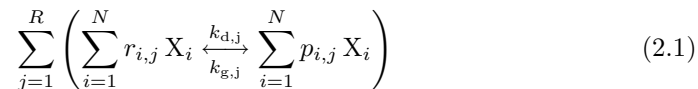
2 Généralités

2.1 Rappels : description d'un mécanisme, écriture

Un mécanisme réactionnel composé de R étapes élémentaires entre N réactifs et produits s'écrit :



soit plus généralement :



où $k_{d,j}$ et $k_{g,j}$ sont les paramètres cinétiques des réactions partielles de rang j se déroulant respectivement dans le sens direct (vers la droite) et le sens inverse (vers la gauche).

On rappelle que le symbole \leftrightarrow est utilisé pour les réaction se déroulant à la fois dans le sens direct et inverse (réaction inversible) et que le symbole \rightarrow est utilisé lorsque la réaction se déroule uniquement dans le sens direct (réaction non inversible). Dans ce dernier cas il n'y a pas de terme retour dans l'expression de la vitesse de l'étapes correspondante $k_{g,j} = 0$.

2.2 Expression des vitesses de réaction

Dans une phase homogène isochore (dont le volume ne varie pas en fonction du temps) les vitesses des réactions sont rapportées au volume réactionnel et s'expriment en $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ont pour expression :

$$v_i(t) = \frac{1}{p_i - r_i} \frac{dc_{X_i}(t)}{dt} \quad (2.2)$$

où $c_{X_i}(t)$ est la concentration de l'espèce X_i .

Par exemple le mécanisme de production du dioxyde d'azote à partir d'oxyde d'azote et de dioxygène, le mécanisme est composé de deux étapes élémentaires non inversibles que l'on écrit :



La mesure des vitesses $v_1(t)$ et $v_2(t)$ des réaction (2.3) et (2.4) s'effectue à partir des variations :

$$v_1(t) = -\frac{dc_{\text{NO},1}(t)}{dt} = -\frac{dc_{\text{O}_2,1}(t)}{dt} = \frac{dc_{\text{NO}_3,1}(t)}{dt} \quad (2.5)$$

$$v_2(t) = -\frac{dc_{\text{NO}_3,2}(t)}{dt} = -\frac{dc_{\text{NO},2}(t)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NO}_2,2}(t)}{dt} \quad (2.6)$$

et les expressions des vitesses s'écrivent :

$$v_1(t) = k_{d,1} c_{\text{NO}}(t) c_{\text{O}_2}(t) \quad (2.7)$$

$$v_2(t) = k_{d,2} c_{\text{NO}_3}(t) c_{\text{NO}}(t) \quad (2.8)$$

2.3 Relation entre vitesse de réaction et variation du nombre de moles

Dans le cas du mécanisme général écrit au paragraphe précédent les variations des concentrations des différentes espèces ont pour expression :

$$\frac{dc_{X_i}}{dt} = \sum_{j=1}^r (p_{i,j} - r_{i,j}) v_j(t) \quad (2.9)$$

Cette relation appliquée à l'exemple de la production du dioxyde d'azote à partir d'oxyde d'azote et de dioxygène (eqs. 2.3 et 2.4) conduit à :

$$\frac{dc_{\text{NO}}(t)}{dt} = \frac{dc_{\text{NO},1}(t)}{dt} + \frac{dc_{\text{NO},2}(t)}{dt} = -v_1(t) - v_2(t) \quad (2.10)$$

$$\frac{dc_{\text{NO}_3}(t)}{dt} = \frac{dc_{\text{NO}_3,1}(t)}{dt} + \frac{dc_{\text{NO}_3,2}(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) \quad (2.11)$$

$$\frac{dc_{\text{NO}}(t)}{dt} = -2 v_2(t) \quad (2.12)$$

2.4 Évolution des différentes concentrations au cours de la réaction

Les concentrations des espèces réagissantes sont les solutions du système d'équations différentielles obtenu en exprimant les variations des concentration en fonction des vitesses des réactions, muni de ses conditions initiales et éventuellement de conditions limites. La résolution analytique de ce système d'équation, qui peut être simplifié en utilisant certaines hypothèses cinétiques, n'est pas toujours possible. Dans les cas complexes on fait appel à des méthodes de calcul numérique pour effectuer cette résolution.

3 Réaction élémentaire non inversible n'impliquant qu'un réactif

3.1 Système général d'équations

Le mécanisme réactionnel est composé d'une étape élémentaire non inversible :

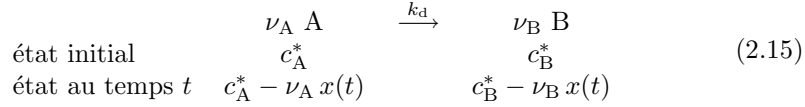


La vitesse de réaction (2.13) a pour expression :

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B(t)}{dt} = k_d c_A^{\nu_A}(t) \quad (2.14)$$

3.2 Cas général

On appelle $x(t)$ la quantité d'espèce A qui a réagi au temps t :



Les concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ des espèces A et B sont solutions du système d'équations différentielles obtenu en utilisant la relation (2.14) pour exprimer les variations des concentration en fonction des vitesses des réactions :

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -k_d \nu_A c_A^{\nu_A}(t) \quad (2.16)$$

$$\frac{dc_B(t)}{dt} = k_d \nu_B c_A^{\nu_A}(t) \quad (2.17)$$

muni de ses conditions initiales :

$$t = 0 \quad \Rightarrow \quad c_A(0) = c_A^*; \quad c_B(0) = c_B^* \quad (2.18)$$

où c_A^* et c_B^* sont les concentrations initiales des espèces A et B.

L'équation (2.16) s'écrit autrement :

$$\frac{dc_A(t)}{c_A^{\nu_A}(t)} = -k_d \nu_A dt \quad (2.19)$$

La solution générale de cette équation différentielle a pour expression :

$$\frac{c_A^{(1-\nu_A)}(t)}{1-\nu_A} = -k_d \nu_A t + cst \quad (2.20)$$

où la valeur de la constante d'intégration est déterminée en utilisant la condition initiale :

$$t = 0 \quad \Rightarrow \quad c_A = c_A^* \quad \Rightarrow \quad cst = \frac{c_A^{*(1-\nu_A)}}{1-\nu_A} \quad (2.21)$$

et il vient :

$$c_A(t) = \left[c_A^{*(1-\nu_A)} - k_d \nu_A (1-\nu_A) t \right]^{\frac{1}{1-\nu_A}} \quad (2.22)$$

La relation qui lie l'évolution des concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ à pour expression :

$$\nu_B c_A(t) + \nu_A c_B(t) = \nu_B c_A^* + \nu_A c_B^* \quad (2.23)$$

d'où l'on tire l'évolution $c_B(t)$ de l'espèce B en fonction de $c_A(t)$:

$$c_B(t) = \frac{\nu_B}{\nu_A} c_A^* + c_B^* - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_A(t) \quad (2.24)$$

et il vient :

$$c_B(t) = \frac{\nu_B}{\nu_A} c_A^* + c_B^* - \frac{\nu_B}{\nu_A} \left[c_A^{*(1-\nu_A)} - k_d \nu_A (1-\nu_A) t \right]^{\frac{1}{1-\nu_A}} \quad (2.25)$$

et pour $\nu_A = 2$ et $\nu_B = 1$ par exemple :

$$c_A(t) = [c_A^{*-1} + k_d t]^{-1} \quad (2.26)$$

$$c_B(t) = c_A^*/2 + c_B^* - (1/2) [c_A^{*-1} + k_d t]^{-1} \quad (2.27)$$

Sur la figure (2.1) on a représenté les évolutions temporelles des concentration $c_A(t)$ et $c_B(t)$ dans le cas d'une réaction du second ordre ($2A \rightarrow B$) non inversible n'impliquant qu'un réactif.

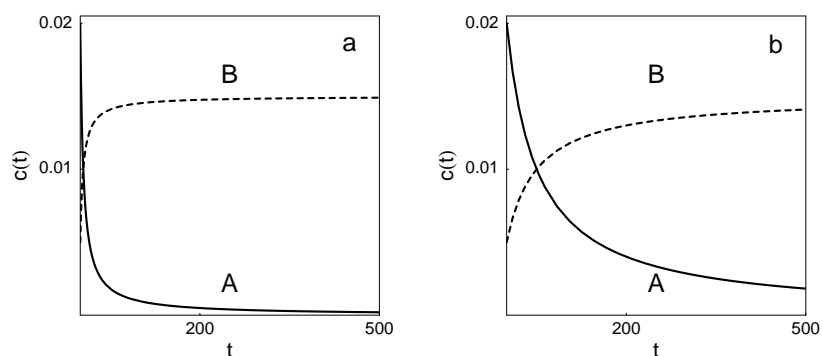
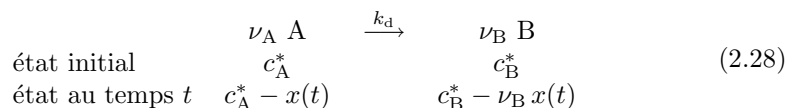


FIG. 2.1 – Réaction du second ordre ($2A \rightarrow B$) non inversible n'impliquant qu'un réactif. Évolution temporelle des concentrations. $c_A^* = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $c_B^* = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $k_d/(\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 5 \times 10^{-2}$ (a), 0,5 (b).

3.3 Réaction du premier ordre

Dans le cas où $\nu_A = 1$, $x(t)$ étant la quantité d'espèce A qui a réagi au temps t , on a :



Les concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ des espèces A et B sont solutions du système d'équations différentielles obtenu en la relation (2.14) pour exprimer les variations des concentration en fonction des vitesses des réactions :

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -k_d c_A^{\nu_A}(t) \quad (2.29)$$

$$\frac{dc_B(t)}{dt} = k_d \nu_B c_A^{\nu_A}(t) \quad (2.30)$$

muni de ses conditions initiales :

$$t = 0 \Rightarrow c_A(0) = c_A^*; \quad c_B(0) = c_B^* \quad (2.31)$$

où c_A^* et c_B^* sont les concentrations initiales des espèce A et B. L'équation (2.29) s'écrit :

$$\frac{dc_A(t)}{c_A^{\nu_A}(t)} = -k_d dt \quad (2.32)$$

La solution générale de cette équation différentielle a pour expression :

$$\ln c_A(t) = -k_d t + cst \quad (2.33)$$

où la valeur de la constante d'intégration est déterminée en utilisant les conditions initiales :

$$t = 0 \quad \ln c_A(0) = \ln c_A^* = cst \quad (2.34)$$

et il vient :

$$\ln \frac{c_A(t)}{c_A^*} = -k_d t \quad (2.35)$$

On définit le temps de demi réaction $T_{1/2}$ comme la durée nécessaire à la transformation de la moitié de la concentration initiale de l'espèce A :

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (2.36)$$

La relation qui lie l'évolution des concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ a pour expression :

$$\nu_B c_A(t) + c_B(t) = \nu_B c_A^* + c_B^* \quad (2.37)$$

d'où l'on tire l'évolution $c_B(t)$ de l'espèce B en fonction de $c_A(t)$:

$$c_B(t) = \nu_B c_A^* + c_B^* - \nu_B c_A(t) \quad (2.38)$$

et il vient :

$$c_B(t) = c_B^* + \nu_B c_A^* [1 - \exp(-k_d t)] \quad (2.39)$$

et pour $\nu_A = 2$ et $\nu_B = 1$ par exemple :

$$c_A(t) = [c_A^{*-1} + k_d t]^{-1} \quad (2.40)$$

$$c_B(t) = c_A^*/2 + c_B^* - (1/2) [c_A^{*-1} + k_d t]^{-1} \quad (2.41)$$

Sur la figure (2.2) on a représenté les évolutions temporelles des concentration des espèces A et B dans le cas où $(A \rightarrow B)$ avec $c_A^* = 2 c_B^*$ et pour trois valeurs du paramètre cinétique.

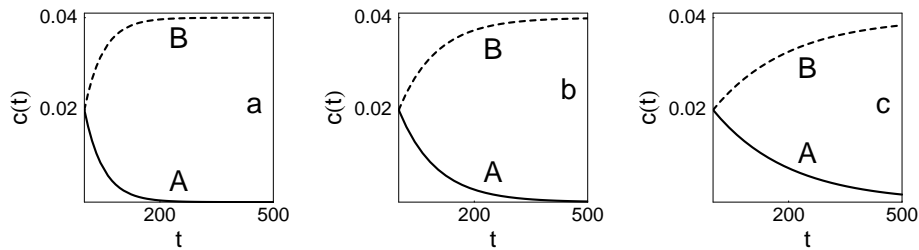


FIG. 2.2 – Réaction du premier ordre non inversible $(A \rightarrow B)$ n'impliquant qu'un réactif. Évolution temporelle des concentrations. $c_A^* = c_B^* = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $k_d/(\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2 \times 10^{-2}$ (a), 10^{-2} (b), 5×10^{-3} (c).

Exemple : La décomposition des éléments radioactifs ou radioéléments s'effectue selon une réaction élémentaire non inversible qui met en jeu un seul réactif. Par exemple la transformation du potassium 40 en argon 40 s'écrit :

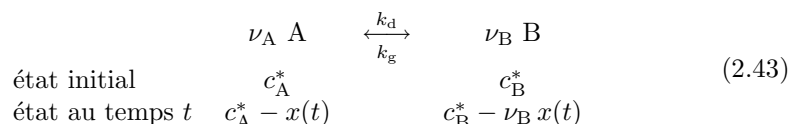


Le temps de demi-réaction, appelé période du radioélément vaut $1,5 \times 10^9$ années pour cette transformation. La décomposition des radioisotopes est utilisée pour la datation archéologique. Le comptage des particules émises au cours de la décomposition d'un radioélément permet de mesurer la vitesse de la réaction. On peut ainsi, à partir de la concentration initiale et la période du radioélément, dater le matériau qui le contient. On peut aussi doser le réactif et le produit pour effectuer la datation.

4 Réaction élémentaire inversible n'impliquant qu'un réactif

4.1 Système général d'équations

Le mécanisme réactionnel est composé d'une étape élémentaire inversible :



La vitesse de réaction (2.43) a pour expression :

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B(t)}{dt} = k_d c_A^{\nu_A}(t) - k_g c_B^{\nu_B}(t) \quad (2.44)$$

Les concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ des espèces A et B sont solutions du système d'équations différentielles obtenu en la relation (2.44) pour exprimer les variations des concentration en fonction des vitesses des réactions :

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -\nu_A [k_d c_A^{\nu_A}(t) - k_g c_B^{\nu_B}(t)] \quad (2.45)$$

$$\frac{dc_B(t)}{dt} = \nu_B [k_d c_A^{\nu_A}(t) - k_g c_B^{\nu_B}(t)] \quad (2.46)$$

muni de ses conditions initiales :

$$t = 0 \Rightarrow c_A(0) = c_A^*; \quad c_B(0) = c_B^* \quad (2.47)$$

où c_A^* et c_B^* sont les concentrations initiales des espèce A et B.

4.2 Évolution temporelle des concentrations : cas où $\nu_A = \nu_B = 1$

Dans ce cas la réaction s'écrit :



La vitesse de réaction (2.48) a pour expression :

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B(t)}{dt} = k_d c_A(t) - k_g c_B(t) \quad (2.49)$$

Les concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ des espèces A et B sont solutions du système d'équations

$$\frac{dc_A(t)}{dt} = -\nu_A [k_d c_A(t) - k_g c_B(t)] \quad (2.50)$$

$$\frac{dc_B(t)}{dt} = \nu_B [k_d c_A(t) - k_g c_B(t)] \quad (2.51)$$

muni de ses conditions initiales. La relation qui lie l'évolution des concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ à pour expression :

$$c_A(t) + c_B(t) = c_A^* + c_B^* \quad (2.52)$$

L'équation (2.50) s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k_d (c_A^* - x) - k_g (c_B^* - x) = k_d c_A^* - k_g c_B^* + (k_d + k_g) x \quad (2.53)$$

soit :

$$\frac{-(k_d + k_g) dx}{k_d c_A^* - k_g c_B^* + (k_d + k_g) x} = -(k_d + k_g) dt \quad (2.54)$$

La solution générale de cette équation différentielle a pour expression :

$$\ln[k_d c_A^* - k_g c_B^* + (k_d + k_g) x] = -(k_d + k_g) t + cst \quad (2.55)$$

où la constante d'intégration est déterminée en utilisant les conditions initiales :

$$t = 0 \quad \Rightarrow \quad cst = \ln(k_d c_A^* - k_g c_B^*) \quad (2.56)$$

et il vient :

$$\ln[k_d c_A^* - k_g c_B^* + (k_d + k_g) x] = -(k_d + k_g) t + \ln(k_d c_A^* - k_g c_B^*) \quad (2.57)$$

d'où l'on tire :

$$x = \frac{k_d c_A^* - k_g c_B^*}{k_d - k_g} [1 + \exp[-(k_d + k_g) t]] \quad (2.58)$$

et l'expression de $c_A(t)$:

$$c_A(t) = c_A^* - \frac{k_d c_A^* - k_g c_B^*}{k_d - k_g} [1 + \exp[-(k_d + k_g) t]] \quad (2.59)$$

On obtient de même l'expression de $c_B(t)$:

$$c_B(t) = c_B^* + \frac{k_d c_A^* - k_g c_B^*}{k_d - k_g} [1 + \exp[-(k_d + k_g) t]] \quad (2.60)$$

L'état final de la réaction est l'équilibre définit par la relation :

$$v(t \rightarrow \infty) = 0 \quad \Rightarrow \quad 0 = k_d c_{A,\text{éq}} - k_g c_{B,\text{éq}} \quad (2.61)$$

et la constante d'équilibre à pour expression :

$$K = \frac{c_{B,\text{éq}}}{c_{A,\text{éq}}} = \frac{k_d}{k_g} \quad (2.62)$$

Sur la Fig. 2.3 on a représenté l'évolution temporelle des concentrations des espèces A et B calculées à partir des expressions (2.59) et (2.60) pour trois valeurs du rapport k_d/k_g .

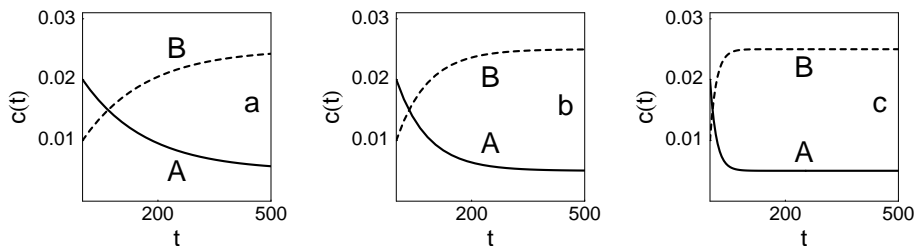


FIG. 2.3 – Réaction du premier ordre inversible ($A \leftrightarrow B$) : évolution temporelle des concentrations des espèces. $c_A^* = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $c_B^* = 2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $K = 5$, $k_g/(\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) = 2 \times 10^{-2}$ (a), 2×10^{-3} (b), 5×10^{-3} (c).

Remarque :

Dans le cas où la réaction est étudiée dans un milieu où la solution ne se comporte pas comme une solution idéale la constante d'équilibre s'écrira :

$$K = \frac{\gamma_B c_{B,\text{éq}}}{\gamma_A c_{A,\text{éq}}} = \frac{k_d}{k_g} \quad (2.63)$$

où γ_A et γ_B sont les coefficients d'activités des espèces A et B dans cette solution.

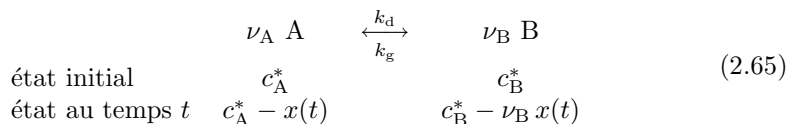
Réaction Cinétiquement réversible : Dans le cas de la réaction (2.48) la vitesse de la réaction (2.50) peut se mettre sous la forme de deux vitesses partielles, l'une $v_d(t) = k_d c_A(t)$ de production de l'espèce B, l'autre $v_g(t) = k_g c_B(t)$ de production de l'espèce A avec $v(t) = v_d(t) - v_g(t)$. Lorsque k_d et k_g sont très grand, après une période d'induction de la réaction on constate que $v_d(t) \gg v(t)$ et $v_g(t) \gg v(t)$ et que $v_d(t) \approx v_g(t)$. La réaction est dite cinétiquement réversible et le rapport des concentrations $c_A(t)$ et $c_B(t)$ peut être en première approximation fixé par la relation :

$$K = \frac{c_B(t)}{c_A(t)} = \frac{k_d}{k_g} \quad (2.64)$$

5 Calcul des constantes d'équilibres en phase homogène

5.1 Approche cinétique de l'équilibre

On considère une réaction qui se déroule selon l'étape élémentaire :



La vitesse de réaction (2.65) a pour expression :

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A(t)}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B(t)}{dt} = k_d c_A^{\nu_A}(t) - k_g c_B^{\nu_B}(t) \quad (2.66)$$

où k_d et k_g sont les paramètres cinétiques de la réaction dans lesquels sont intégrés les coefficients d'activités lorsque les espèces A et B interagissent soit entre elles soit

avec d'autres espèces du milieu réactionnel.

L'équilibre est atteint lorsque la vitesse globale de la réaction devient nulle, autrement dit lorsque les vitesses de réaction dans le sens droite gauche et dans le sens gauche droite sont égales. De la relation $v(t) = 0$ on déduit la valeur de la constante d'équilibre. Cette constante est écrite conventionnellement comme le rapport du produit des concentrations d'équilibre des espèces produites et du produit des concentrations des réactifs. Pour la réaction (2.65) il vient :

$$K = \frac{k_d}{k_g} = \frac{c_B^{\nu_B}}{c_{B,\text{éq}}^{\nu_{A,\text{éq}}}} \quad (2.67)$$

et plus généralement :

$$K = \frac{k_d}{k_g} = \frac{a_B^{\nu_B}}{a_{B,\text{éq}}^{\nu_{A,\text{éq}}}} \quad (2.68)$$

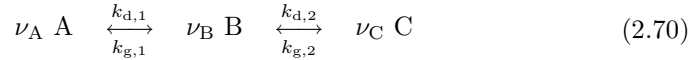
si l'on explicite dans les paramètres cinétiques k_d et k_g les coefficients d'activités des espèces A et B intervenant dans le mécanisme réactionnel.

Lorsque le mécanisme comprend plusieurs étapes l'équilibre est atteint lorsque la vitesse de chaque étape est nulle et la constante d'équilibre correspondant au bilan réactionnel global est fonction des constantes d'équilibres de chacune des différentes étapes du mécanisme réactionnel.

Par exemple si l'on considère le bilan réactionnel :



qui se déroule selon deux étapes réactionnelles élémentaires :



Les vitesses de ces réactions ont pour expression :

$$v_1(t) = k_{d,1} c_A^{\nu_A}(t) - k_{g,1} c_B^{\nu_B}(t) \quad (2.71)$$

$$v_2(t) = k_{d,2} c_B^{\nu_B}(t) - k_{g,2} c_C^{\nu_C}(t) \quad (2.72)$$

L'équilibre est atteint lorsque les vitesses $v_1(t)$ et $v_2(t)$ des deux réactions sont nulles :

$$0 = k_{d,1} c_A^{\nu_A}(t) - k_{g,1} c_B^{\nu_B}(t) \quad (2.73)$$

$$0 = k_{d,2} c_B^{\nu_B}(t) - k_{g,2} c_C^{\nu_C}(t) \quad (2.74)$$

Chaque étape élémentaire à l'équilibre est caractérisée par une constante d'équilibre :

$$K_1 = \frac{k_{d,1}}{k_{g,1}} = \frac{c_{B,\text{éq}}^{\nu_B}}{c_{A,\text{éq}}^{\nu_A}} \quad (2.75)$$

$$K_2 = \frac{k_{d,2}}{k_{g,2}} = \frac{c_{C,\text{éq}}^{\nu_C}}{c_{B,\text{éq}}^{\nu_B}} \quad (2.76)$$

La valeur de la constante d'équilibre du bilan réactionnel (2.69) peut être déduite des constantes d'équilibres des différentes étapes réactionnelles et il vient :

$$K = K_2 K_1 = \frac{c_{C,\text{éq}}^{\nu_C}}{c_{A,\text{éq}}^{\nu_A}} \quad (2.77)$$

et plus généralement :

$$K = K_2 K_1 = \frac{a_{C,\text{éq}}^{\nu_C}}{a_{A,\text{éq}}^{\nu_A}} \quad (2.78)$$

quand on tient compte de l'activité des différentes espèces qui participent aux réactions.

5.1.1 APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE L'ÉQUILIBRE

La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ d'une réaction ou d'un bilan réactionnel est égale à la différence des énergies potentielles chimiques des produits et réactifs mis en jeu dans la réaction affectées de leurs coefficients stoechiométriques. La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ d'une réaction est négative dans le cas d'une réaction spontanée, positive dans le cas contraire. Lorsque réactifs et produits sont en équilibre la différence d'enthalpie libre entre réactifs et produits est nulle et l'enthalpie libre du système est minimale.

Dans le cas du bilan réactionnel :



la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ de réaction vaut :

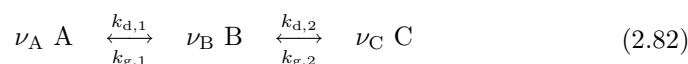
$$\Delta_r G = \nu_C \mu_C - \nu_A \mu_A = \nu_C \mu_C^\circ - \nu_A \mu_A^\circ + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C}}{a_A^{\nu_A}} \quad (2.80)$$

Lorsque $\Delta_r G = 0$ les réactifs et les produits sont en équilibre et la constante d'équilibre K , calculée à partir des énergies potentielles chimiques standard des espèces A et C vaut :

$$K = \frac{a_{C,\text{éq}}^{\nu_C}}{a_{A,\text{éq}}^{\nu_A}} = \exp\left(\frac{\nu_A \mu_A^\circ - \nu_C \mu_C^\circ}{RT}\right) \quad (2.81)$$

où T , la température de l'état standard, vaut en général 298,15 K, et R 8,314 J K⁻¹mol⁻¹.

On peut procéder de la même manière pour calculer les valeurs des deux constantes d'équilibre K_1 et K_2 dans le cas du mécanisme réactionnel précédent qui est supposé se dérouler selon deux étapes réactionnelles élémentaires :



Dans ce cas la variation d'enthalpie libre de chaque réaction s'écrit :

$$\Delta_{r,1} G = \nu_B \mu_B - \nu_A \mu_A = \nu_B \mu_B^\circ - \nu_A \mu_A^\circ + RT \ln \frac{a_B^{\nu_B}}{a_A^{\nu_A}} \quad (2.83)$$

$$\Delta_{r,2} G = \nu_C \mu_C - \nu_B \mu_B = \nu_C \mu_C^\circ - \nu_B \mu_B^\circ + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C}}{a_B^{\nu_B}} \quad (2.84)$$

Lorsque $\Delta_{r,1} G = \Delta_{r,2} G = 0$ les réactifs et les produits sont en équilibre et les constantes d'équilibre K_1 et K_2 , calculées à partir des énergies potentielles chimiques standard des espèces A, B et C valent :

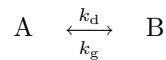
$$K_1 = \frac{a_{B,\text{éq}}^{\nu_B}}{a_{A,\text{éq}}^{\nu_A}} = \exp\left(\frac{\nu_A \mu_A^\circ - \nu_B \mu_B^\circ}{RT}\right) \quad (2.85)$$

$$K_2 = \frac{a_{C,\text{éq}}^{\nu_C}}{a_{B,\text{éq}}^{\nu_B}} = \exp\left(\frac{\nu_B \mu_B^\circ - \nu_C \mu_C^\circ}{RT}\right) \quad (2.86)$$

$$(2.87)$$

Exercices

1. On considère une réaction chimique du premier ordre constituée d'une étape élémentaire mettant en jeu un seul réactif A qui produit une espèce B :



La réaction, qui se déroule dans une phase homogène, est supposée inversible

- a)- Donner l'expression de la vitesse de réaction.
- b)- La concentration initiale de l'espèce A vaut A^* , celle de l'espèce B est nulle. On appelle x la quantité d'espèce A qui a réagi au temps t . Etablir l'expression de l'évolution temporelle $x = f(t)$ puis celles de $A(t)$ et $B(t)$.
- c)- Établir l'expression de la constante $K_{\text{éq}}$ d'équilibre.
- d)- Les paramètres cinétiques ont pour valeur $k_d = 49 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_g = 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et la concentration initiale vaut $A^* = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Calculer la valeur de la constante d'équilibre et les concentrations $A_{\text{éq}}$ et $B_{\text{éq}}$ des espèces A et B à l'équilibre.
- e)- Déterminer la valeur de t pour laquelle sont atteintes à 0,1% près les concentrations des espèces à l'équilibre.
- f)- La réaction est maintenant étudiée en utilisant un catalyseur qui multiplie par 200 la vitesse de la réaction. On suppose que le mécanisme réactionnel est inchangé. Calculer la valeur de t pour laquelle sont atteintes à 0,1% près les concentrations des espèces à l'équilibre. Qu'a modifié dans ce cas l'utilisation du catalyseur.
- g)- Peut-on considérer la réaction comme cinétiquement réversible après un temps de réaction de 0,6 seconde ?
- h)- La réaction est maintenant supposée non inversible. Donner l'expression de la vitesse de réaction.
- i)- Etablir l'expression de l'évolution temporelle de $A(t)$.
- j)- Etablir la relation entre le temps de demi réaction $T_{1/2}$ et le paramètre cinétique k_d .
- k)- Le carbone ^{14}C se forme par collision entre les neutrons produits par le rayonnement cosmique et l'azote ^{14}N présent dans la haute atmosphère selon :



Le carbone ^{14}C s'oxyde en CO_2 et participe au cycle du carbone dans la nature (respiration, nutrition). Les organismes vivants, qui assimilent en permanence

du carbone ^{14}C possèdent donc un taux de ^{14}C constant. La mort biologique arrête le processus d'assimilation et la concentration du ^{14}C , qui se désintègre en avec production d'un anti neutrino et d'un rayonnement β^- selon une réaction constituée d'une seule étape élémentaire non inversible :



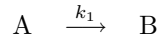
Il est alors possible de déterminer la date de la mort biologique en mesurant le taux de ^{14}C et en le comparant au taux de ^{14}C d'un échantillon de même nature mort récemment. La période du ^{14}C (temps de demi-réaction $T_{1/2}$) est de 5580 ans.

On effectue le dosage du carbone ^{14}C dans un échantillon vivant contenant 1 gramme de carbone. Ce dosage est effectué par détection du rayonnement β^- et l'on constate que l'échantillon vivant produit 12,5 désintégration par minute et par gramme de carbone. En déduire la concentration du ^{14}C dans 1 gramme de carbone. En Egypte, au cours d'une fouille, un archéologue prétend avoir découvert une statue en bois décoré datant de la IV^{ème} dynastie (-2770, -2563 avant J.C.). On effectue une analyse du ^{14}C de la statue et l'on obtient 8,7 désintégration par minute et par gramme de carbone. Les prétentions de l'archéologue sont-elles plausibles.

2. On désire étudier un mécanisme composé de deux réactions du premier ordre simultanées non inversibles.

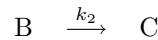


Dans un premier temps on étudie séparément les deux réactions. La première est étudiée avec un nombre de moles initial $n_{\text{A}}(0) = a$ d'espèce A.



a)- Établir la loi d'évolution temporelle du nombre de moles $n_{\text{A}}(t)$ de A.

b)- Même question pour la seconde réaction :



étudiée avec un nombre de moles initial $n_{\text{B}}(0) = a$ de l'espèce B.

c)- On s'intéresse maintenant à l'enchaînement réactionnel :

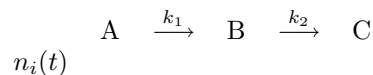


On désire étudier l'évolution du nombre de moles des différentes espèces dans le cas général et dans les cas particuliers où une constante de vitesse est très supérieure à l'autre.

Les conditions initiales sont les suivantes :

$$n_{\text{A}}(0) = a; \quad n_{\text{B}}(0) = n_{\text{C}}(0) = 0$$

On appelle x le nombre de moles de A et y le nombre de moles de B qui ont réagi au temps t . Exprimer ci dessous les valeurs des nombres de moles au temps t .



- d)- que vaut la somme $n(t) = n_A(t) + n_B(t) + n_C(t)$?
- e)- Exprimer les vitesses $v_1(t)$ et $v_2(t)$ des étapes du mécanisme réactionnel en fonction des paramètres cinétiques et des nombres de moles $n_A(t)$ et $n_B(t)$.
- f)- Quelle est la loi d'évolution temporelle du nombre de moles $n_A(t)$ de A ?
- g)- Montrer que la variation du nombre de moles $dn_B(t)/dt$ de B par unité de temps s'écrit :

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = a \exp(-k_1 t) - k_2 n_B(t)$$

Une solution de l'équation différentielle précédente est de la forme :

$$n_B(t) = m(t) \exp(k_2 t)$$

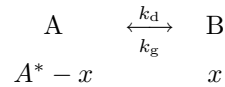
- h)- Établir l'expression de $m(t)$.
- i)- Montrer que l'évolution temporelle $n_B(t) = f(t)$ du nombre de moles de B a pour expression :

$$n_B(t) = k_1 a \frac{\exp(k_1 t) - \exp(k_2 t)}{k_1 - k_2}$$

- j)- L'expression précédente permet de décrire les désintégrations successives d'éléments au sein d'une filiation radioactive. Il est fréquent, dans une filiation nucléaire, que les périodes de deux désintégrations successives soient très différentes. Que devient l'expression de $n_B(t)$ lorsque $k_1 \gg k_2$?
- k)- Comment évolue au cours du temps le rapport $n_A(t)/n_B(t)$ du nombre de moles des espèces A et B ? Que peut on en conclure ?
- l)- On s'intéresse maintenant au cas où $k_1 \ll k_2$. Que devient l'expression de $n_B(t)$?
- n)- Comment évolue alors au cours du temps le rapport $n_A(t)/n_B(t)$ du nombre de moles des espèces A et B. Que peut on en conclure ?

Correction des Exercices

1. Concentration des différentes espèces au temps t :



a)- Expression de la vitesse de réaction.

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = -\frac{dA(t)}{dt} = \frac{dB(t)}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (4.1)$$

$$= k_d A(t) - k_g B(t) = k_d (A^* - x) - k_g x \quad (4.2)$$

De ces relations on déduit l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{k_d A^* - (k_d + k_g) x} = dt \quad (4.3)$$

qui s'écrit encore :

$$\frac{-(k_d + k_g) dx}{k_d A^* - (k_d + k_g) x} = -(k_d + k_g) dt \quad (4.4)$$

avec comme condition initiale :

$$t = 0 \quad x = 0 \quad (4.5)$$

b)- L'intégration de l'équation (4.4) conduit à :

$$\ln [k_d A^* - (k_d + k_g) x] = -(k_d + k_g) t + cst \quad (4.6)$$

La valeur $cst = \ln(k_d A^*)$ est déterminée en utilisant la condition initiale (4.5) et l'on obtient :

$$\ln \left[1 - \frac{(k_d + k_g) x}{k_d A^*} \right] = -(k_d + k_g) t \quad (4.7)$$

d'où l'on déduit l'expression de $x = f(t)$:

$$x = \frac{k_d A^*}{k_d + k_g} (1 - \exp [-(k_d + k_g) t]) \quad (4.8)$$

puis celles de $A(t)$ et $B(t)$:

$$A(t) = A^* - x = A^* - \frac{k_d A^*}{k_d + k_g} (1 - \exp [-(k_d + k_g) t]) \quad (4.9)$$

$$B(t) = x = \frac{k_d A^*}{k_d + k_g} (1 - \exp [-(k_d + k_g) t]) \quad (4.10)$$

c)- Pour établir l'expression la constante $K_{\text{éq}}$ d'équilibre on introduit la condition à la limite :

$$t \rightarrow \infty \quad v(t) \rightarrow 0 \quad A(t) \rightarrow A_{\text{éq}} \quad B(t) \rightarrow B_{\text{éq}} \quad (4.11)$$

dans la relation (4.2) et il vient :

$$K_{\text{éq}} = \frac{k_d}{k_g} = \frac{B_{\text{éq}}}{A_{\text{éq}}} \quad (4.12)$$

d)- La constante d'équilibre vaut $K_{\text{éq}} = 49$. De l'expression (4.12) et de la relation $A^* = A_{\text{éq}} + B_{\text{éq}}$ on tire : $B_{\text{éq}} = 9,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et $A_{\text{éq}} = 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

e)- La valeur de t est tirée de l'expression (4.7) :

$$t = -\frac{1}{(k_d + k_g)} \ln \left[1 - \frac{(k_d + k_g)}{k_d A^*} x \right] \quad (4.13)$$

lorsque $t = \infty$ alors :

$$\frac{(k_d + k_g)}{k_d A^*} x_{\text{éq}} = 1 \quad \Rightarrow \quad x_{\text{éq}} = \frac{k_d A^*}{(k_d + k_g)} \quad (4.14)$$

et l'expression (4.13) peut aussi s'écrire :

$$t = -\frac{1}{(k_d + k_g)} \ln \left[1 - \frac{x}{x_{\text{éq}}} \right] \quad (4.15)$$

La valeur de t pour laquelle sont atteintes à 0,1% près les concentrations des espèces à l'équilibre vaut :

$$t = -\frac{1}{0,05} \ln [1 - 0,999] = 138,5 \text{ s} \quad (4.16)$$

f)- La nouvelle valeur de t vaut :

$$t = -\frac{1}{10} \ln [1 - 0,999] = 0,690 \text{ s} \quad (4.17)$$

L'utilisation d'un catalyseur permet d'obtenir plus rapidement l'équilibre.

g)- On utilise les expressions (4.1), (4.9) et (4.10) pour calculer les valeurs v_d et v_g au temps $t = 0,6 \text{ s}$ ce qui conduit à $v_d(0,6) = 2,19 \times 10^{-2} \text{ mol L s}^{-1}$, $v_g(0,6) = 1,995 \times 10^{-2} \text{ mol L s}^{-1}$ et $v(0,6) = 2,35 \times 10^{-3} \text{ mol L s}^{-1}$. Pour cette valeur du temps ou toute valeur supérieure on constate que :

$$t \geq 0,6 \rightarrow v(t) \ll v_d(t); \quad v(t) \ll v_g(t); \quad v_d(t) \approx v_g(t) \quad (4.18)$$

et la réaction peut être considérée comme cinétiquement réversible après un temps de réaction de 0,6 seconde.

h)- La réaction est supposée non inversible. Expression de la vitesse de réaction :

$$v(t) = -\frac{dA(t)}{dt} = k_d A(t) \quad (4.19)$$

i)-) Expression de l'évolution temporelle de $A(t)$:

$$\frac{dA(t)}{A(t)} = -k_d dt \Rightarrow A(t) = A^* \exp(-k_d t) \quad (4.20)$$

j)- Relation entre $T_{1/2}$ et k_d : de la condition :

$$t = (T_{1/2}) \Rightarrow A(T_{1/2}) = A^*/2 \quad (4.21)$$

on déduit avec (4.20) :

$$t = \frac{1}{k_d} \ln \frac{A^*}{A(t)} \Rightarrow T_{1/2} = \ln 2 / k_d \quad (4.22)$$

k)- Dans le cas de la désintégration du carbone ^{14}C $T_{1/2} = 5580$ an et l'on obtient :

$$k_d = \frac{\ln 2}{5580} = 1,2421 \times 10^{-4} \text{ an}^{-1} \quad (4.23)$$

$$= \frac{\ln 2}{5580 \times 365,25 \times 24 \times 60 \times 60} = 3,93737 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \quad (4.24)$$

Le nombre $n(t)$ d'atomes de ^{14}C par gramme d'échantillon présents à l'instant t , déduit de la relation (4.20) qui a pour expression :

$$n(t) = n^* \exp(-k_d t) \quad (4.25)$$

permet de calculer le nombre de désintégration par unité de temps

$$-\frac{dn(t)}{dt} = k_d n^* \exp(-k_d t) \quad (4.26)$$

Cette expression permet de calculer, en utilisant la mesure du nombre de désintégration du ^{14}C , la concentration initiale n^* en ^{14}C d'un échantillon vivant, exprimée en atome g^{-1} (12,5 désintégration par minute et par gramme de carbone correspondant à $t = 0$) :

$$n^* = -\frac{dn(0)}{dt} \frac{1}{k_d} \quad (4.27)$$

et l'on obtient :

$$n^* = \frac{12,5}{60 \times 3,93737 \times 10^{-12}} = 5,291 \times 10^{10} \text{ atome g}^{-1} \quad (4.28)$$

et la fraction molaire x du ^{14}C dans le carbone de masse molaire $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ vaut, avec $N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$:

$$x = \frac{12 \times n^*}{N_A} = 1,054 \times 10^{-12} \quad (4.29)$$

k)- La relation (4.26) évaluée au temps t_1 et t_2 permet le calcul de la date t_1 selon :

$$y_1 = -\frac{dn(t_1)}{dt} = k_d n^* \exp(-k_d t_1) \quad (4.30)$$

$$y_2 = -\frac{dn(t_2)}{dt} = k_d n^* \exp(-k_d t_2) \quad (4.31)$$

et l'on obtient :

$$\ln \frac{y_2}{y_1} = \frac{\exp(-k_d t_2)}{\exp(-k_d t_1)} = \exp(-k_d (t_2 - t_1)] \quad (4.32)$$

soit :

$$t_1 - t_2 = \frac{1}{k_2} \ln \frac{y_2}{y_1} \quad (4.33)$$

d'où avec (4.22) :

$$t_1 - t_2 = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{y_2}{y_1} \quad (4.34)$$

avec les conditions expérimentales :

$$t_2 = 0 \quad y_2 = 12,5 \quad t_1 = ? \quad y_1 = 8,7 \quad (4.35)$$

on obtient la valeur $t_1 = 2917$ an qui ne valide pas les prétentions de l'archéologue.

2. a)- Loi d'évolution temporelle du nombre de moles $n_A(t)$ de A.

$$v(t) = -\frac{dn_A(t)}{dt} = k_1 n_A(t); \Rightarrow \frac{dn_A(t)}{n_A(t)} = -k_1 dt \quad (4.36)$$

dont on déduit :

$$\ln n_A(t) = -k_1 t + cst \quad (4.37)$$

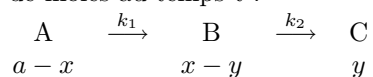
En utilisant la condition initiale $n_A(0) = a$ on obtient :

$$n_A(t) = a \exp(-k_1 t) \quad (4.38)$$

b)- Lorsque la seconde réaction est étudiée avec un nombre de moles initial $n_B(0) = a$ d'espèce B on obtient par un raisonnement semblable :

$$n_B(t) = a \exp(-k_2 t) \quad (4.39)$$

c)- Valeurs des nombres de moles au temps t :



d)- De la question précédente on déduit que : $n_A(t) + n_B(t) + n_C(t) = a$.

e)- Les expression des vitesses $v_1(t)$ et $v_2(t)$ s'écrivent :

$$v_1(t) = k_1 n_A(t); \quad v_2(t) = k_2 n_B(t); \quad (4.40)$$

f)- L'évolution temporelle de $n_A(t)$ s'écrit :

$$n_A(t) = a \exp(-k_1 t) \quad (4.41)$$

g)- La variation du nombre de moles $dn_B(t)/dt$ de B par unité de temps a pour expression :

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = v_1(t) - v_2(t) = k_1 n_A(t) - k_2 n_B(t) \quad (4.42)$$

en remplaçant $n_A(t)$ par son expression il vient :

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = a k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 n_B(t) \quad (4.43)$$

Une solution de cette équation différentielle est de la forme :

$$n_B(t) = m(t) \exp(-k_2 t) \quad (4.44)$$

h)- On calcule l'expression de $m(t)$ portant cette solution dans l'équation différentielle (4.43) on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dm(t)}{dt} \exp(-k_2 t) - k_2 m(t) \exp(-k_2 t) \\ = a k_1 \exp(-k_1 t) - k_2 m(t) \exp(-k_2 t) \end{aligned} \quad (4.45)$$

soit

$$\frac{dm(t)}{dt} = a k_1 \frac{\exp(-k_1 t)}{\exp(-k_2 t)} = a k_1 \exp[(k_2 - k_1) t] \quad (4.46)$$

et il vient

$$m(t) = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} \exp[(k_2 - k_1) t] + cst \quad (4.47)$$

i)- L'évolution temporelle $n_B(t) = f(t)$ du nombre de moles de B se calcule en utilisant l'expression de $m(t)$ et la condition initiale $n_B(0) = 0$:

$$t = 0; \quad n_B(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad m(0) = 0 \quad \Rightarrow \quad cst = -\frac{a k_1}{k_2 - k_1} \quad (4.48)$$

d'où :

$$m(t) = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (\exp[(k_2 - k_1) t] - 1) \quad (4.49)$$

et l'on obtient finalement :

$$n_B(t) = \frac{a k_1 [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]}{k_2 - k_1} \quad (4.50)$$

j)- Lorsque $k_1 \gg k_2$ alors :

$$\exp(-k_1 t) \ll \exp(-k_2 t) \quad \Rightarrow \quad n_B(t) \approx a \exp(-k_2 t) \quad (4.51)$$

et tout se passe comme si la première réaction n'existait pas.

k)- Dans ces conditions l'évolution temporelle du rapport $n_A(t)/n_B(t)$ a pour expression :

$$\frac{n_A(t)}{n_B(t)} = \frac{a \exp(-k_1 t)}{a \exp(-k_2 t)} = \exp[(k_2 - k_1) t] \quad (4.52)$$

et la valeur de $n_A(t)$ tend rapidement vers zéro ce qui signifie que toute l'espèce A se transforme rapidement en B.

l)- Dans cas où $k_1 \ll k_2$ alors :

$$n_B(t) = \frac{a k_1}{k_2} \exp(-k_1 t) \quad (4.53)$$

m)- Dans ces conditions au cours du temps :

$$\frac{n_A(t)}{n_B(t)} = \frac{a \exp(-k_1 t)}{(a k_1/k_2) \exp(-k_1 t)} = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.54)$$

Le rapport des évolutions temporelles du nombre de moles de A et de B est une constante. On dit dans ce cas là que les espèces sont en “équilibre séculaire”. Tout se passe comme si B de concentration initiale $(k_1 a/k_2)$ se transformait dans la réaction $B \rightarrow C$ avec une constante cinétique k_2 .