

Chapitre 2

Cinétique formelle

L'objet de ce chapitre est de proposer, à partir des expressions des lois de vitesse, des expressions des concentrations des constituants du système en fonction du temps. L'analyse des résultats permet, par confrontation aux résultats expérimentaux, de vérifier la validité d'hypothèses relatives aux valeurs des ordres partiels et total.

Bien entendu, seuls quelques cas classiques élémentaires sont abordés : nous nous limitons à quelques situations courantes où le développement des calculs ne demande pas de moyens sophistiqués. Dans les cas plus délicats, l'utilisation de logiciels de calcul formel ou de résolution numérique d'équations différentielles serait recommandée.

Seuls quelques résultats de base sont à connaître, ainsi que les méthodes d'étude.

Dans tout le chapitre, seuls sont étudiés des systèmes évoluant en réacteur fermé, de volume constant, uniformément agités.

Sommaire

2.1 Transformation totale (sans acte inverse)	1
2.1.1 Modélisation	1
2.1.2 Réaction d'ordre un	1
2.1.3 Réaction unique d'ordre différent de un	3
2.2 Réactions opposées conduisant à un état d'équilibre chimique (transformation limitée)	4
2.2.1 Modèle d'étude	4
2.2.2 Intégration directe	5
2.2.3 Étude de l'évolution vers l'équilibre	5
2.2.4 Relations avec la thermodynamique de l'évolution du système	6
2.3 Réactions jumelles (ou concurrentes)	8
2.4 Réactions consécutives	9
2.4.1 Modèle d'étude	9
2.4.2 Résolution exacte	9
2.4.3 Exploitation des résultats dans deux cas limites	10

2.1 Transformation totale (sans acte inverse)

2.1.1 Modélisation

Considérons l'évolution d'un système chimique en réacteur fermé, uniformément agité, modélisée par une réaction unique d'équation :

$$\sum_j g_j G_j = \sum_k d_k D_k$$

pour laquelle on observe un ordre α_j par rapport aux constituants G_j (donc, en général, les produits apportés). La vitesse volumique de la réaction a donc pour expression :

$$r = k(T) \cdot \prod_j [G_j]^{\alpha_j}$$

On suppose que la réaction inverse a une vitesse nulle, ainsi la transformation est-elle totale et épuise-t-elle le réactif limitant, par exemple G_1 . Notons χ l'avancement volumique, a_j les concentrations apportées en réactifs (on suppose nulle les concentrations apportées en produits). La vitesse volumique de la réaction a alors pour expression :

$$r = -\frac{1}{g_1} \frac{d[G_1]}{dt} = \frac{d\chi}{dt} \quad \text{avec} \quad r = k(T) \cdot \prod_j (a_j - g_j \chi)^{\alpha_j}$$

Nous obtenons ainsi une infâme équation différentielle à variables séparables, dont l'intégration peut se réaliser analytiquement dans les cas simples et plus difficilement, voire numériquement, dans les cas plus complexes (il suffit de décomposer une fraction rationnelle en éléments simples, au pire...). Par conséquent, nous allons nous limiter à quelques situations simples, où la technicité calculatoire n'est pas de mise...

2.1.2 Réaction d'ordre un

Diverses situations de ce type peuvent se rencontrer :

- un mécanisme complexe conduisant à une cinétique globale d'ordre un, avec des intermédiaires réactionnels qui ne s'accumulent pas, comme par exemple le cas de la solvolysse du 2-chloro-2-méthylpropane dans un mélange eau-éthanol, suivie en continu par conductimétrie ou par titrage des ions hydrogène (ou chlorure) à des dates judicieusement choisies ;
- un acte élémentaire bimoléculaire avec dégénérescence de l'ordre par rapport à un constituant, comme dans le cas de l'éthanolysse de l'iodométhane, déjà évoquée dans le chapitre précédent, où l'éthanol joue le double rôle de solvant et de réactif.

Dans d'autres cas, la réaction peut être d'ordre un par rapport à un constituant dans des conditions données, la constante de vitesse pouvant dépendre des conditions opératoires, du pH du milieu par exemple. Diverses situations seront étudiées en exercice ou en séance de travaux pratiques.

Quoi qu'il en soit, la vitesse de la réaction se met sous la forme :

$$r = k \cdot [G_1]$$

la « constante » k dépendant évidemment de la température et, éventuellement, d'autres variables de composition maintenues constantes pendant la durée de la transformation.

L'équation différentielle donnant la variation temporelle de la concentration en G_1 s'écrit :

$$-\frac{1}{g_1} \frac{d[G_1]}{dt} = k \cdot [G_1]$$

et s'intègre aisément sous la forme :

$$[G_1] = [G_1]_0 \cdot \exp(-g_1 kt)$$

On en déduit l'expression de l'avancement volumique : $\chi(t) = \frac{[G_1]_0}{g_1} (1 - \exp(-g_1 kt))$ qui permet d'accéder aux concentrations molaires des différents produits formés.

Si nous disposons d'un tableau de données expérimentales ($t, [G_1]$) par exemple, ou de toute donnée expérimentale permettant d'accéder à l'avancement volumique de la réaction, nous traçons la courbe $\ln([G_1]/\text{u.a.}) = f(t/\text{u.a.})$. Si les points s'alignent sur une droite, la réaction est bien d'ordre un et la constante de vitesse est accessible à partir du coefficient directeur de la droite.

Une grandeur intéressante est le **temps de demi réaction** $t_{1/2}$, laps de temps au bout duquel la concentration en réactif limitant est divisée de moitié. Un calcul élémentaire donne :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{g_1 \cdot k(T)}$$

Réaction d'ordre un

Pour une réaction d'ordre un, le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif limitant (c'est le seul cas).

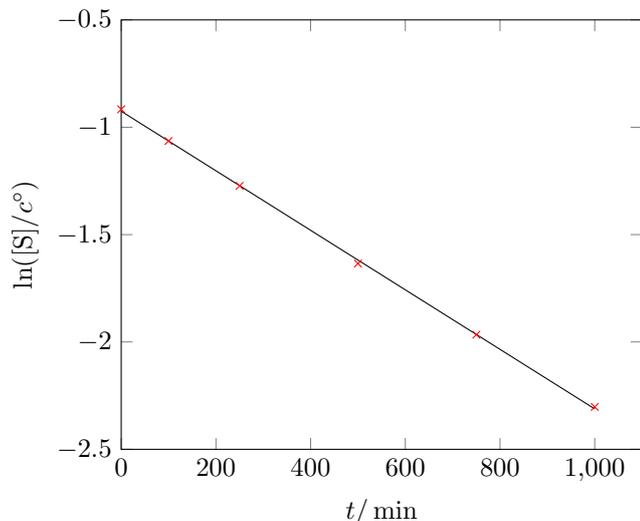
Voici un exemple : l'hydrolyse du saccharose (S) en milieu aqueux tamponné (pH = 5,0) conduit à la formation de glucose (G) et de fructose (F) selon la réaction d'équation :



La transformation est suivie par polarimétrie (le saccharose et les produits d'hydrolyse, fructose et glucose, sont optiquement actifs). On relève les résultats suivants ([S] désigne la concentration molaire en saccharose) :

t/min	0	100	250	500	750	1000
$[\text{S}]/c^\circ$	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

La courbe $\ln([\text{S}]/c^\circ) = f(t/\text{min})$ est tracée figure 2.1. Les points s'alignent très bien sur un modèle linéaire, ce qui valide une réaction d'ordre un par rapport au saccharose.



$$\ln([\text{S}]/c^\circ) = -at + b$$

avec $a = -0,001\,39\text{ min}^{-1}$ et $b = -0,925$

FIGURE 2.1 – Hydrolyse du saccharose : vérification de l'ordre un pour la réaction

La constante de vitesse vaut donc, dans ces conditions ($T = 298\text{ K}$) : $k_{\text{app}} = 1,39 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$. On en déduit la valeur du temps de demi réaction, pratiquement égal à 500 minutes comme nous pouvions le pressentir en observant les données.

Une étude analogue, menée dans une solution tampon de pH = 3,8 à la même température, conduit aux mêmes conclusions : une réaction d'ordre un, avec une constante de vitesse $k'_{\text{app}} = 2,20 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$. La concentration en ions hydrogène intervient donc dans l'expression de la « constante de vitesse » expérimentale, ce qui montre que ceux-ci jouent certainement un rôle dans le mécanisme de la transformation (le cours de chimie organique indique que les ions hydrogène protonent l'atome d'oxygène de la liaison glycosidique, permettant à celle-ci de se rompre).

Si nous postulons l'existence d'un ordre partiel p pour les ions hydrogène (invisible dans chacune des études du fait de la constance du pH pendant la transformation), la « constante apparente » de vitesse précédemment déterminée s'écrit :

$$k_{\text{app}} = k(T)[\text{H}^+(\text{aq})]_0^p$$

À l'aide des valeurs numériques précédentes on trouve aisément $p = 1$, ce que confirme l'analyse cinétique simplifiée du mécanisme (voir chapitre suivant) et $k(T) = 1,39 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

2.1.3 Réaction unique d'ordre différent de un

2.1.3.1 Réactions d'ordre deux

Nous nous limitons dans un premier temps aux réactions d'ordre deux, assez fréquentes. Nous pouvons rencontrer cette situation dans plusieurs cas, par exemple :

- lorsqu'une réaction admet un ordre total deux, résultant d'ordres partiels un par rapport à deux réactifs mis en jeu introduits en proportions stœchiométriques ;
- lorsqu'une réaction admet simplement un ordre partiel deux par rapport à un réactif unique ;
- lorsqu'une réaction admet un ordre partiel deux par rapport à un réactif, les autres étant apportés en grand excès (ce qui entraîne une dégénérescence de l'ordre).

Dans ce cas, la vitesse de la réaction se met sous la forme :

$$r = k \cdot [\text{G}_1]^2$$

la « constante » k dépendant évidemment de la température et, éventuellement, d'autres variables de composition maintenues constantes pendant la durée de la transformation.

L'équation différentielle donnant la variation temporelle de la concentration en G_1 s'écrit :

$$-\frac{1}{g_1} \frac{d[\text{G}_1]}{dt} = k \cdot [\text{G}_1]^2$$

et s'intègre aisément sous la forme :

$$\frac{1}{[\text{G}_1]} = \frac{1}{[\text{G}_1]_0} + g_1 k t$$

On en déduit aisément l'expression de l'avancement volumique en fonction du temps, qui permet de calculer les variations temporelles de toutes les concentrations molaires.

Pour valider un tel modèle, nous traçons par exemple la courbe $1/([\text{G}_1]/\text{u.a.}) = f(t/\text{u.a.})$. Si les points s'alignent sur une droite, le modèle est validé et la constante k est très simplement liée au coefficient directeur de la droite.

Le temps de demi réaction a pour expression :

$$t_{1/2} = \frac{1}{g_1 k [\text{G}_1]_0}$$

Il est inversement proportionnel à la concentration initiale du réactif.

2.1.3.2 Réactions d'ordre quelconque (différent de un et de deux)

Ce cas est plus rare mais se présente néanmoins (il existe quelques réactions d'ordre trois et d'ordre zéro, souvent par dégénérescence de l'ordre par rapport aux autres réactifs). L'intégration de l'équation différentielle ne pose aucune difficulté et, pour valider le modèle, on trace une fonction de la concentration en réactif qui est une fonction affine du temps.

Là aussi le temps de demi réaction est une fonction de la concentration initiale du réactif limitant. Il est inutile de connaître les expressions générales, l'étude sera réalisée dans quelques exemples en exercice.

Si aucun ordre classique ne convient, il est utile de tenter l'analyse des données par la méthode différentielle introduite dans le chapitre précédent, au cas où il existerait un ordre fractionnaire par exemple. Mais, souvent, une telle situation correspond à une transformation pour laquelle le mécanisme est très complexe.

2.2 Réactions opposées conduisant à un état d'équilibre chimique (transformation limitée)

De très nombreuses transformations ne peuvent être considérées comme totales. Au contraire, elles conduisent à un état d'équilibre chimique où sont présents aussi bien les constituants apportés que les produits formés. Cela est dû à l'existence de réactions inverses aux actes conduisant aux produits, dont la vitesse peut ne pas devenir négligeable quand le temps de réaction augmente.

2.2.1 Modèle d'étude

Nous prenons comme support de l'étude la décoloration partielle de la phénolphthaléine en milieu fortement basique. La phénolphthaléine est un indicateur acidobasique, donnant une solution incolore en milieu acide et rose en milieu suffisamment basique. La molécule est un diacide noté PH_2 et c'est la forme déprotonée qui confère la coloration rose à la solution (le $\text{p}K_a$ du couple $[\text{HP}^- / \text{P}^{2-}]$ est de 9,4 mais la coloration rose apparaît dès que le pH de la solution est supérieur à 8,2) du fait d'une forte délocalisation des électrons.

En milieu fortement basique, les ions hydroxyde peuvent s'additionner sur l'ion P^{2-} pour donner l'espèce POH^{3-} [figure 2.2] selon la réaction unique d'équation :

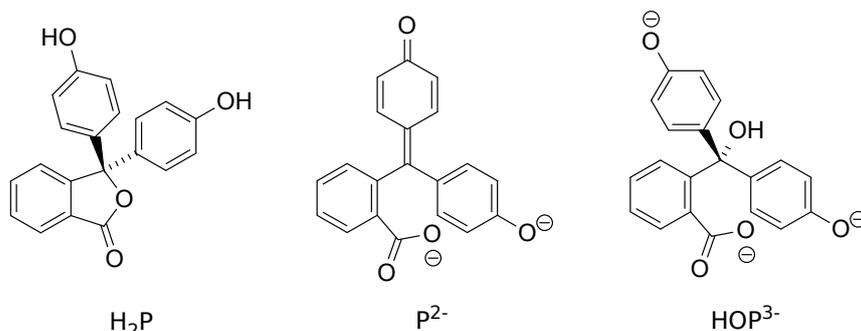


FIGURE 2.2 – phénolphthaléine et espèces dérivées

Le mécanisme est une simple addition bimoléculaire et l'espèce formée, déconjuguée, conduit à une solution incolore. À pH supérieur à 13, la décoloration d'une solution rose est relativement rapide, de l'ordre de quelques minutes. Néanmoins, une analyse fine des phénomènes montre que l'absorbance finale de la solution, à la longueur d'onde d'absorption maximale de l'espèce P^{2-} , n'est pas nulle tout en étant très faible, ce qui montre que la transformation conduit en fait à un état d'équilibre chimique du fait du caractère réversible de l'addition nucléophile.

Le schéma mécanistique adopté est donc constitué de deux actes élémentaires opposés :

- le premier, traduisant un choc bimoléculaire entre un ion P^{2-} et un ion hydroxyde HO^- , de constante k_1 ,
- le second, pseudo monomoléculaire, inverse du premier, de constante k_{-1} .

L'équation cinétique s'écrit alors, de manière évidente :

$$r = r_1 - r_{-1} \quad \text{soit} \quad r = k_1 \cdot [\text{P}^{2-}][\text{HO}^-] - k_{-1} \cdot [\text{POH}^{3-}] \quad \text{avec} \quad r = -\frac{d[\text{P}^{2-}]}{dt}$$

La transformation est suivie par la mesure de l'absorbance d'un échantillon de la solution, proportionnelle, selon la loi de BEER-LAMBERT, à la concentration de P^{2-} , seule espèce à absorber à la longueur d'onde de travail. On se place dans des conditions où les ions hydroxyde sont en très large excès (il y a plus de quatre ordres de grandeur entre les concentrations apportées en ions hydroxyde et en phénolphthaléine), de sorte que la concentration en ions hydroxyde peut être considérée comme constante tout au long de la transformation (il y a dégénérescence de l'ordre).

Ainsi, la loi cinétique s'écrit, en posant $k_{\text{app}} = k_1 \cdot [\text{HO}^-]_0$:

$$-\frac{d[\text{P}^{2-}]}{dt} = k_{\text{app}} \cdot [\text{P}^{2-}] - k_{-1} \cdot [\text{POH}^{3-}] \quad (2.1)$$

2.2.2 Intégration directe

Il suffit d'exprimer la concentration en POH^{3-} en fonction de celle de P^{2-} – notée p – et de la concentration initiale en phénolphtaléine – notée p_0 – pour obtenir l'équation différentielle en $[\text{P}^{2-}]$:

$$\frac{dp}{dt} + (k_{\text{app}} + k_{-1}) \cdot p = k_{-1} \cdot p_0$$

Avec les outils du cours de mathématiques, ou un logiciel de calcul formel, nous obtenons aisément la solution satisfaisant aux conditions initiales ($[\text{P}^{2-}]_0 = p_0$) :

$$[\text{P}^{2-}] = \frac{[\text{P}^{2-}]_0}{k_{\text{app}} + k_{-1}} \left(k_{\text{app}} \cdot e^{-(k_{\text{app}} + k_{-1}) \cdot t} + k_{-1} \right)$$

2.2.3 Étude de l'évolution vers l'équilibre

Traduisons plutôt le fait que, lorsque la durée de réaction tend vers l'infini, le système tend de façon monotone vers un état d'équilibre chimique pour lequel les concentrations deviennent indépendantes du temps, autrement dit pour lequel la vitesse de la réaction tend vers zéro. En passant à la limite ($t \rightarrow \infty$) nous obtenons la relation :

$$r_1 = r_{-1} \quad \text{soit} \quad k_1 \cdot [\text{P}^{2-}]_{\infty} [\text{HO}^{-}]_{\infty} = k_{-1} \cdot [\text{POH}^{3-}]_{\infty}$$

ou, compte tenu de l'excès d'ions hydroxyde introduit :

$$k_{\text{app}} \cdot [\text{P}^{2-}]_{\infty} = k_{-1} \cdot [\text{POH}^{3-}]_{\infty}$$

En ajoutant membre à membre cette relation à l'équation (2.1) et en tenant compte de la conservation de la matière qui nous donne :

$$[\text{P}^{2-}] + [\text{POH}^{3-}] = [\text{P}^{2-}]_{\infty} + [\text{POH}^{3-}]_{\infty} = p_0$$

nous obtenons une nouvelle équation différentielle qui s'écrit :

$$-\frac{dp}{dt} = (k_{\text{app}} + k_{-1}) \cdot (p - p_{\infty})$$

$$\text{ou encore} \quad -\frac{d(p - p_{\infty})}{dt} = (k_{\text{app}} + k_{-1}) \cdot (p - p_{\infty}) \quad (2.2)$$

$$\text{avec } p_{\infty} = [\text{P}^{2-}]_{\infty} = p_0 \frac{k_{-1}}{k_{\text{app}} + k_{-1}}$$

Cette équation est formellement analogue à celle qui régit l'évolution d'une réaction d'ordre un, sans acte inverse, à ceci près que ce n'est pas la concentration molaire qui intervient dans l'équation différentielle, mais la différence entre la concentration courante et la concentration à l'équilibre final. On obtient aisément, par intégration entre l'instant initial et l'instant courant :

$$\ln \frac{p - p_{\infty}}{p_0 - p_{\infty}} = -(k_{\text{app}} + k_{-1}) \cdot t$$

$$\text{soit} \quad [\text{P}^{2-}] = [\text{P}^{2-}]_{\infty} + ([\text{P}^{2-}]_0 - [\text{P}^{2-}]_{\infty}) \cdot e^{-(k_{\text{app}} + k_{-1}) \cdot t}$$

d'où nous déduisons la variation temporelle de l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'absorption maximale de P^{2-} , pour laquelle POH^{3-} n'absorbe pas :

$$\ln \frac{\mathcal{A} - \mathcal{A}_{\infty}}{\mathcal{A}_0 - \mathcal{A}_{\infty}} = -(k_{\text{app}} + k_{-1}) \cdot t$$

Les résultats d'une série d'expériences sont présentés ci-après. La concentration en ions hydroxyde est de $0,40 \text{ mol L}^{-1}$, la concentration initiale en phénolphtaléine est de 5 mg/L soit environ $1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 550 \text{ nm}$.

Dans un premier temps, on trace figure 2.3 la courbe $\ln(\mathcal{A} - \mathcal{A}_{\infty}) = f(t/s)$, après avoir suffisamment attendu que l'absorbance se stabilise (la valeur retenue pour \mathcal{A}_{∞} est de 0,013 pour un temps de réaction supérieur à 2000 secondes, ce qui correspond, avec une absorbance initiale extrapolée à environ 0,516, à un rapport $[\text{P}^{2-}]_{\infty}/[\text{P}^{2-}]_0$ voisin de 2,5 %).

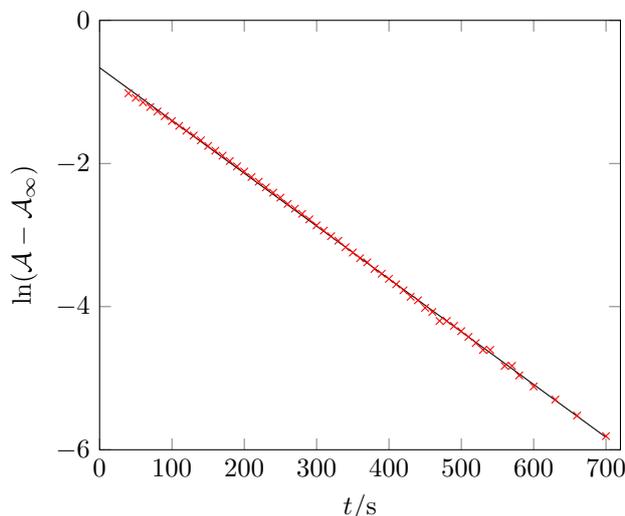


FIGURE 2.3 – Décoloration de la phénolphtaléine en milieu fortement basique

Les points s'alignent assez bien sur une droite d'équation $Y = -0,007\,38 \times X - 0,661$, ce qui valide le modèle (en tout cas, ne l'invalide pas...) et donne :

$$k_{\text{app}} + k_{-1} = 7,38 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 0,443 \text{ min}^{-1}$$

En outre, en se plaçant à un temps de contact suffisamment grand, on peut constater que l'absorbance ne varie pratiquement plus avec le temps. On se trouve donc pratiquement à l'équilibre chimique et on peut valider la condition $r = 0$ ce qui donne :

$$\frac{\mathcal{A}_{\infty}}{\mathcal{A}_0} = \frac{k_{-1}}{k_{\text{app}} + k_{-1}}$$

On en déduit aisément la valeur de k_{-1} puis celle de k_{app} , avec les valeurs expérimentales des deux absorbances extrapolées au départ et à l'infini :

$$k_{-1} = 0,011 \text{ min}^{-1} \quad k_{\text{app}} = 0,43 \text{ min}^{-1}$$

Si on ne s'intéresse qu'aux premiers instants de la transformation ($t < 300$ s par exemple), la faiblesse de la constante de vitesse de l'acte inverse permet de négliger la vitesse d'icelui devant celle de l'acte direct. Une série d'études menées pour des laps de temps relativement courts permet alors de déterminer différentes valeurs de k_{app} pour différentes valeurs de la concentration initiale b en ions hydroxyde (en maintenant constante la concentration totale en ions, de manière à ne pas modifier la force ionique de la solution, ce qui affecterait la vitesse de la réaction).

Les courbes $\ln \mathcal{A} = f(t/s)$ sont ainsi tracées figure 2.4. Elles sont pratiquement linéaires ce qui valide un modèle de réaction unique directe d'ordre un par rapport à P^{2-} , de constante k_{app} égale à l'opposé du coefficient directeur de la droite.

✎ REMARQUE – Signalons qu'il est aussi possible d'obtenir l'ordre de la réaction directe par la méthode différentielle, en traçant l'évolution du logarithme de la dérivée de l'absorbance en fonction du logarithme de l'absorbance de la solution. On trouve ainsi une droite de coefficient directeur un.

Les valeurs des constantes apparentes sont alors tabulées et on trace la courbe $\ln(k_{\text{app}}/s^{-1}) = f([\text{HO}^-]_0/c^\circ)$. Les points s'alignent approximativement sur une droite dont le coefficient directeur (1,03) est pratiquement égal à un, ce qui valide le modèle proposé d'une réaction directe bimoléculaire (l'ordre par rapport aux ions hydroxyde est bien égal à un) et fournit pour la constante k_1 la valeur $k_1 = 0,94 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

2.2.4 Relations avec la thermodynamique de l'évolution du système

Le cours de première année introduit sans démonstration la notion de constante d'équilibre pour une réaction chimique d'équation donnée, et le quotient réactionnel associé. Nous savons qu'à l'équilibre

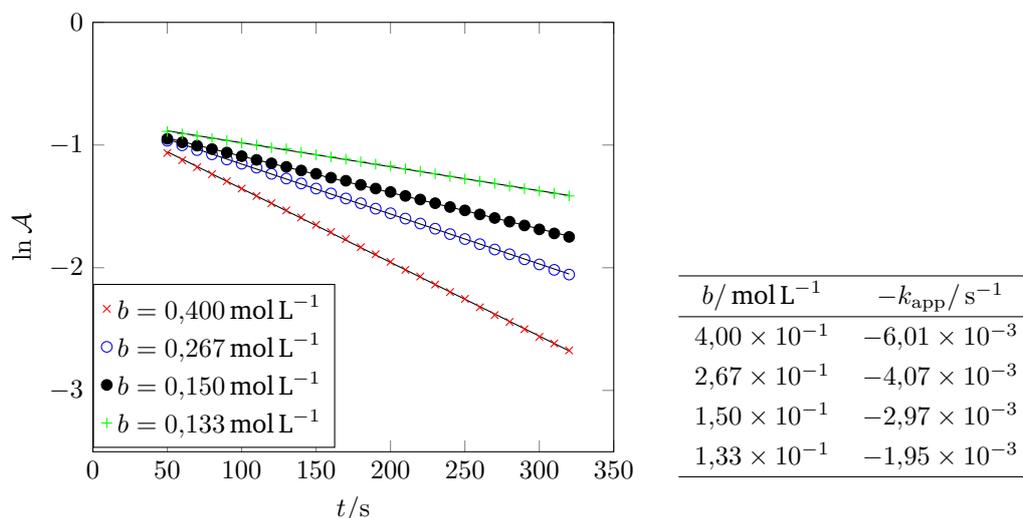


FIGURE 2.4 – Décoloration de la phénolphtaléine en milieu fortement basique, étude pour des durées courtes

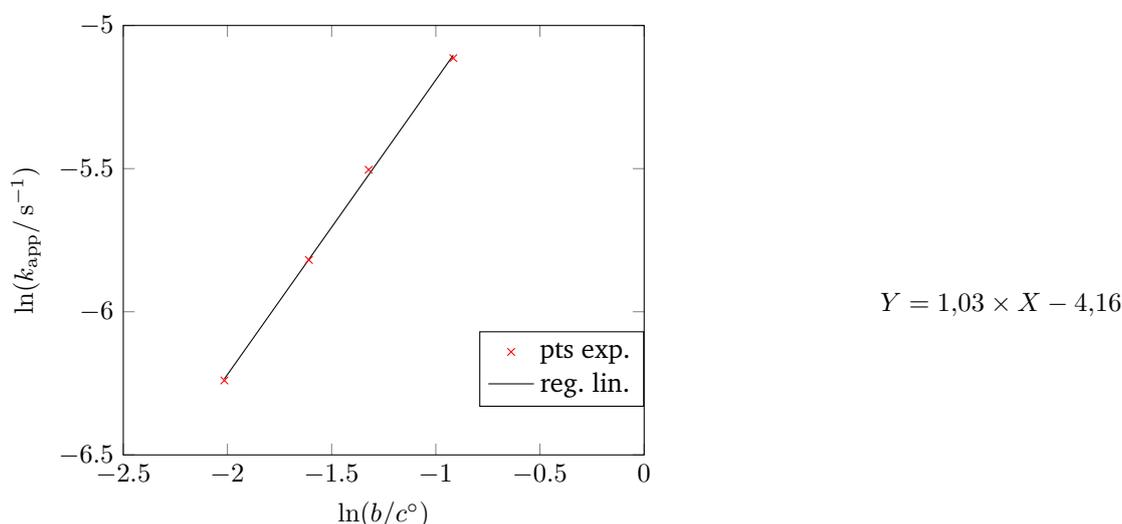


FIGURE 2.5 – Détermination de la constante de vitesse de la réaction de décoloration de la phénolphtaléine

chimique, dans un modèle qui sera affiné dans le cours de seconde année, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre, ce qui traduit la **condition d'équilibre** encore appelée, selon la tradition historique, la « loi d'action des masses » ou « relation de GULDBERG et WAAGE », du nom des scientifiques norvégiens qui l'ont introduite au XIX^{ème} siècle à partir de considérations d'origine cinétique.

Nous pouvons alors écrire les deux conditions à l'équilibre chimique, dans un modèle de solution infiniment diluée :

— la condition cinétique : $k_1 \cdot [\text{P}^{2-}]_{\infty} \cdot [\text{HO}^{-}]_{\infty} = k_{-1} \cdot [\text{POH}^{3-}]_{\infty}$

— la condition thermodynamique : $K^{\circ} = \frac{[\text{POH}^{3-}]_{\infty} \cdot c^{\circ}}{[\text{P}^{2-}]_{\infty} \cdot [\text{HO}^{-}]_{\infty}}$

Dans le cas qui nous préoccupe ici (et **uniquement dans celui-ci car il n'y a aucun lien général entre thermodynamique et cinétique**), nous obtenons une relation très simple entre la constante thermodynamique d'équilibre et les constantes de vitesse des actes direct et inverse :

$$K^{\circ} = \frac{k_1 c^{\circ}}{k_{-1}}$$

2.3 Réactions jumelles (ou concurrentes)

Nous limitons l'étude à celle d'une situation couramment rencontrée en chimie organique : la mise en contact de deux réactifs conduit à la formation de deux produits par deux réactions concurrentes, comme dans l'exemple suivant où un composé halogéné noté **H**, opposé à des ions éthanolate en solution dans l'éthanol, conduit à un mélange d'éther-oxyde **EO** et d'alcène **A**.

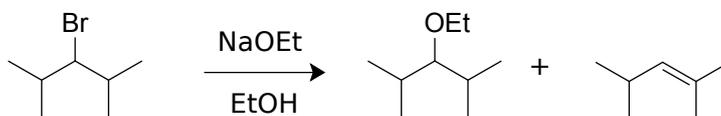


FIGURE 2.6 – Compétition entre substitution et élimination sur un composé halogéné

Les deux équations de réaction s'écrivent :



Le cours de chimie organique nous indique que, dans ces conditions, la réaction de substitution suit un mécanisme bimoléculaire (S_N2) tout comme l'élimination (mécanisme E2). L'analyse des phénomènes montre que les actes inverses ont une vitesse quasi nulle dans les conditions opératoires ; nous considérons donc le schéma cinétique simple de deux actes élémentaires concurrents (ou jumeaux), de constantes de vitesse k_S et k_E respectivement.

La vitesse de disparition de l'halogénoalcane a pour expression :

$$r_H = -\frac{d[\text{H}]}{dt} = (k_S + k_E) \cdot [\text{H}] \cdot [\text{EtO}^-]$$

Les vitesses d'apparition de l'éther-oxyde et de l'alcène ont pour expression :

$$r_{\text{EO}} = k_S \cdot [\text{H}] \cdot [\text{EtO}^-] \quad \text{et} \quad r_A = k_E \cdot [\text{H}] \cdot [\text{EtO}^-]$$

ce qui donne immédiatement la relation entre les deux vitesses d'apparition des produits concurrents :

$$\frac{r_{\text{EO}}}{r_A} = \frac{k_S}{k_E}$$

L'intégration entre l'instant initial et la date courante est immédiate, en écrivant l'équation précédente sous la forme :

$$\frac{d[\text{EO}]}{dt} = \frac{d[\text{A}]}{dt} \cdot \frac{k_S}{k_E}$$

et donne, en supposant nulles les concentrations initiales en alcène et en éther-oxyde :

$$\frac{[\text{EO}]}{[\text{A}]} = \frac{k_S}{k_E} = \frac{r_{\text{EO}}}{r_A}$$

Contrôle cinétique de l'évolution d'un système

Les proportions relatives des produits formés ne dépendent donc que de leur vitesse de formation. Nous disons dans ce cas que l'évolution du système est **sous contrôle cinétique**.

Cette situation se présente très souvent dans l'évolution des systèmes en chimie organique, lorsque les réactions inverses des actes de formation des produits sont inexistantes ou lorsque la durée de contact entre les constituants du milieu est insuffisante pour que leurs vitesses prennent des valeurs suffisantes. Nous reviendrons sur cette notion et sur celle de « contrôle thermodynamique de l'évolution du système » tout au long du cours de seconde année.

Dans le cas où la concentration en ions éthanolate peut être considérée comme constante (si ce réactif est introduit en large excès, ce qui est souvent le cas dans ce genre de transformations), l'intégration des équations différentielles donnant les variations temporelles des différentes concentrations ne présente aucune difficulté. Nous laissons le soin au lecteur d'établir les expressions correspondantes.

2.4 Réactions consécutives

Une telle situation se présente lorsque le produit primaire d'une réaction chimique évolue pour donner un produit secondaire qui, lui-même, peut évoluer pour donner un produit tertiaire et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il se forme les produits ultimes de la transformation. Selon les cas, les produits intermédiaires s'accumulent dans le milieu réactionnel (leur concentration molaire peut être du même ordre de grandeur que celle apportée du réactif limitant) ou non (elle reste très faible devant celle apportée du réactif limitant).

2.4.1 Modèle d'étude

Afin de pouvoir développer les calculs « à la main », nous choisissons le modèle le plus simple où deux réactifs **A** et **B** réagissent par un acte élémentaire bimoléculaire pour donner un intermédiaire unique **C** qui, lui-même, se transforme par un acte pseudo-monomoléculaire en produits finaux **D** et **E**. Dans le cas général, ces étapes seront souvent accompagnées des actes inverses.

Un tel schéma cinétique peut décrire correctement la transformation d'un éther silylé $\text{ROSi}(\text{Me})_2\text{tBu}$ en alcoolate RO^- et en *tert*-butylfluorosilane FSiMe_2tBu , sous l'effet du fluorure de tétrabutylammonium, en solution dans le THF (la transformation est suivie d'une hydrolyse permettant la formation de l'alcool ROH). Tous les résultats sont en accord avec la formation d'un intermédiaire où l'atome de silicium, pentacoordonné, porte simultanément l'atome de fluor (le nucléophile) et le groupe OR (le nucléofuge). Le schéma mécanistique est présenté figure 2.7.

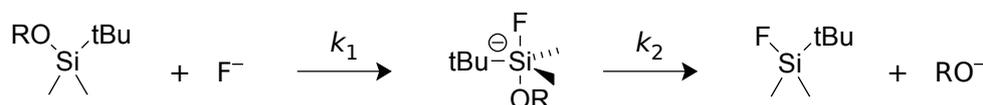


FIGURE 2.7 – Fluorolyse d'un éther silylé

Pour simplifier les calculs, choisissons de nous placer en grand excès de **B**, de sorte que la vitesse de la première étape s'écrive :

$$r_1 = k_1 \cdot [\text{A}] \quad \text{avec} \quad k_1 = k_{11} \cdot b_0$$

b_0 désignant la concentration initiale en **B** et k_{11} la constante de vitesse de la première étape. Quant à la vitesse de la seconde étape, elle s'écrit :

$$r_2 = k_2 \cdot [\text{C}]$$

Les concentrations (molaires) en **C**, **D** et **E** sont supposées nulles à l'instant initial. La concentration initiale en **A** est notée a_0 . Les concentrations en **A**, **C** et **D** sont notées respectivement a , c et d .

2.4.2 Résolution exacte

Les équations différentielles régissant l'évolution des différentes concentrations molaires s'écrivent aisément, en remarquant que **C** est formé par le processus (1) et consommé par le processus (2) :

$$\text{pour A :} \quad -\frac{da}{dt} = k_1 a \quad (2.3)$$

$$\text{pour C :} \quad \frac{dc}{dt} = k_1 a - k_2 c \quad (2.4)$$

$$\text{pour D :} \quad \frac{dd}{dt} = k_2 c \quad (2.5)$$

Nous observons que ces trois équations ne sont pas indépendantes, ce qui était prévisible du fait de la conservation de la matière : la relation $a_0 = a + c + d$ permet d'écrire :

$$\frac{da}{dt} + \frac{dc}{dt} + \frac{dd}{dt} = 0$$

Ici, la résolution du système différentiel ne pose aucune difficulté. Dans des cas plus délicats, le recours à un logiciel de calcul formel pourrait s'imposer. S'il n'y a pas de solution analytique, il reste toujours la possibilité de résoudre numériquement ce système en utilisant un logiciel adapté ou à l'aide de Python par exemple.

Le cours de mathématiques nous indique qu'il convient de distinguer les cas $k_1 = k_2$ et $k_1 \neq k_2$.

2.4.2.1 Cas général où $k_1 \neq k_2$

On obtient aisément les solutions suivantes, compatibles avec les conditions initiales :

$$\text{pour A :} \quad [A] = a_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (2.6)$$

$$\text{pour C :} \quad [C] = a_0 \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \quad (2.7)$$

$$\text{pour D (et E) :} \quad [D] = a_0 - [A] - [C] \quad (2.8)$$

Les évolutions temporelles des différentes concentrations molaires sont représentées figure 2.8, courbes de gauche. On a choisi pour les calculs $k_1 = 1,0 \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 2k_1$.

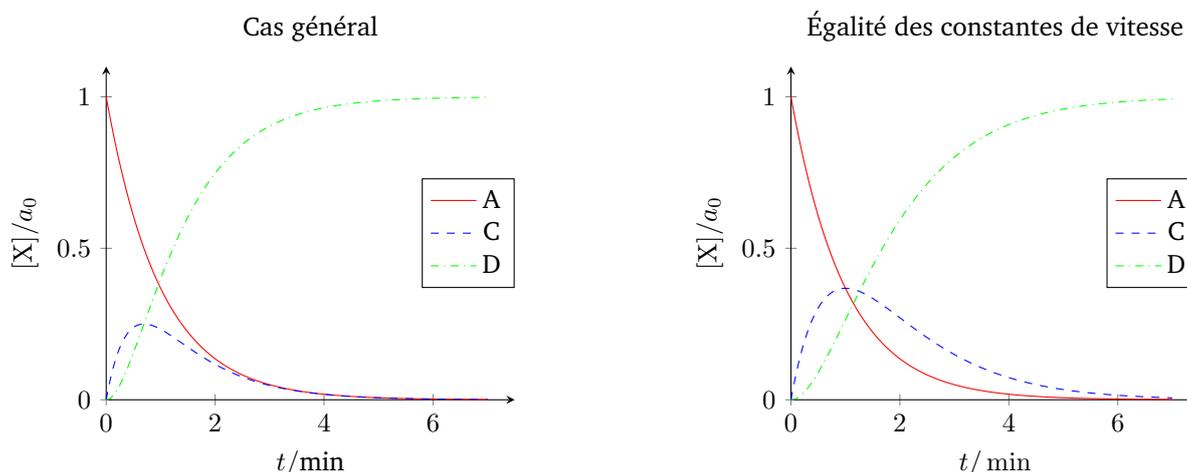


FIGURE 2.8 – Évolution temporelle des concentrations molaires (réactions successives) dans le cas général (à gauche) ; dans le cas d'égalité des deux constantes de vitesse (à droite)

2.4.2.2 Cas particulier où $k_1 = k_2$

On pose $k = k_1 = k_2$. Le cours de mathématiques nous permet de résoudre les équations différentielles sous la forme :

$$\text{pour A :} \quad [A] = a_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.9)$$

$$\text{pour C :} \quad [C] = a_0 \cdot kt \cdot e^{-kt} \quad (2.10)$$

$$\text{pour D (et E) :} \quad [D] = a_0 - [A] - [C] \quad (2.11)$$

Les évolutions temporelles des différentes concentrations molaires sont représentées figure 2.8, à droite. On a choisi pour les calculs $k = 1,0 \text{ min}^{-1}$. Observons que les courbes ne sont pas fondamentalement différentes de celles obtenues dans le cas général...

2.4.3 Exploitation des résultats dans deux cas limites

Le cas d'égalité des constantes de vitesse est trop particulier pour présenter un quelconque intérêt. En revanche, on rencontre fréquemment deux cas limites :

- celui où la constante k_1 est beaucoup plus petite que la constante k_2 : nous dirons que le processus (1) de formation de l'espèce intermédiaire est beaucoup plus **difficile** que le processus (2) de consommation de cette espèce ;
- celui inverse où la constante k_1 est beaucoup plus grande que la constante k_2 : nous dirons que le processus (1) de formation de l'espèce intermédiaire est beaucoup plus **facile** que le processus (2) de consommation de cette espèce.

ATTENTION ! Les adjectifs « facile » et « difficile » sont introduits pour qualifier les **propriétés intrinsèques des processus**, indépendamment des concentrations molaires des espèces qu'ils font intervenir. Ce qui n'est pas le cas des vitesses de ces processus, qui en dépendent considérablement.

Un processus facile peut ainsi être lent ou rapide selon la valeur de la concentration des espèces réactives ; un processus très difficile est bien entendu rarement rapide...

Indépendamment des valeurs relatives des constantes de vitesse des deux processus, nous montrons aisément que la concentration de l'intermédiaire C passe par un maximum à la date t_{\max} pour laquelle sa dérivée temporelle s'annule. Le calcul donne, en écrivant cette condition sous la forme $r_1 = r_2$, ce qui indique qu'à cette date les deux réactions sont aussi rapides (ou lentes...) l'une que l'autre, indépendamment des valeurs des constantes de vitesse :

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2}$$

Observons aussi que, dans le modèle simple que nous avons choisi pour l'étude (pas de réaction inverse pour la première étape), la disparition de l'espèce de départ n'est pas affectée par l'évolution de l'intermédiaire réactionnel (sa décroissance avec le temps est exponentielle, ne dépendant que de la constante de vitesse de la première étape).

2.4.3.1 Premier cas : la formation de l'intermédiaire est beaucoup plus facile que sa disparition

Rappelons que dans ce cas, la constante de vitesse de la réaction de formation de l'intermédiaire est beaucoup plus grande que la constante de vitesse de la réaction de disparition d'icelui.

Les courbes d'évolution temporelle des différentes concentrations molaires sont représentées figure 2.9, à gauche. À droite figure un agrandissement « aux temps courts », c'est-à-dire pour un laps de temps de l'ordre de grandeur de quelques temps de demi disparition de A. Les calculs ont été menés en prenant $k_1 = 1,0 \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 10^{-2} k_1$.

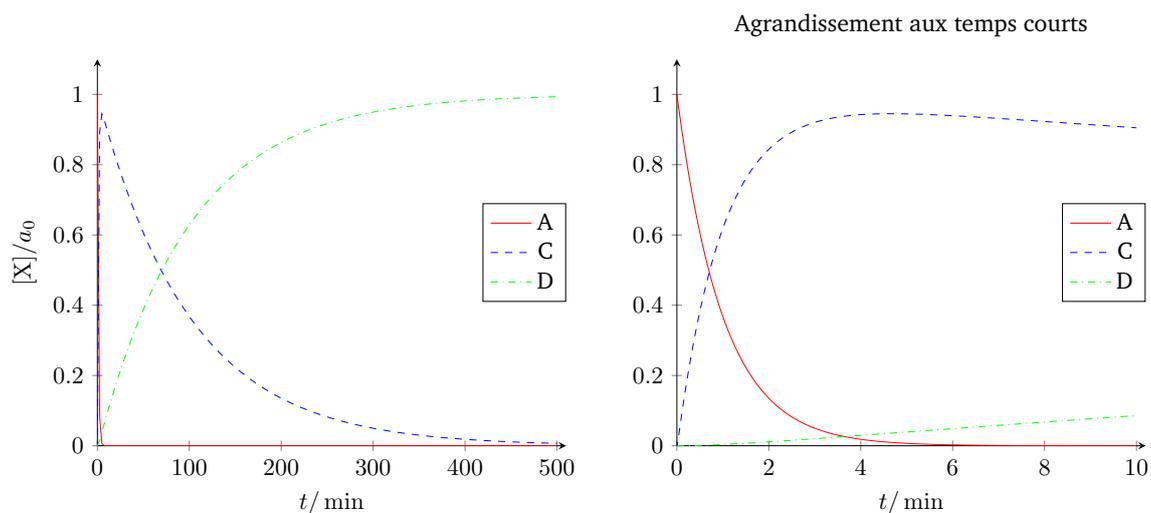


FIGURE 2.9 – Processus de formation plus facile que processus de disparition

L'enseignement essentiel que nous tirons de ces courbes est qu'il apparaît deux régimes de fonctionnement, à deux échelles de temps totalement différentes.

- Au début de l'évolution, sur un laps de temps de l'ordre de grandeur de quelques temps de demi réaction de l'étape la plus facile (la formation de l'intermédiaire donc la disparition du produit de départ), on peut considérer que la concentration molaire en produit final est négligeable devant la concentration molaire de l'intermédiaire et que ce dernier s'accumule dans le milieu au détriment du produit de départ A qui disparaît. Tout se passe donc comme si il n'y avait qu'un seul acte (le premier) de constante k_1 (la plus grande des deux constantes).

Le temps de demi réaction de l'étape (1) est de l'ordre de la minute (plus précisément, de 0,7 minute) et, au bout de six minutes environ, on peut considérer que A a totalement disparu du milieu, au profit pratiquement exclusif de l'intermédiaire C (à cet instant, la concentration résiduelle en A vaut 0,25 % de la concentration initiale, celle en D en vaut environ 5 % et celle en C 95 %).

- Une fois le produit de départ consommé, seuls subsistent l'intermédiaire qui s'est accumulé et le produit final qui commence à se former. L'intermédiaire disparaît progressivement au profit de ce

dernier et tout se passe comme si on avait un acte (le second) unique de constante de vitesse k_2 . L'échelle des temps est donc désormais à relier au temps de demi réaction de la seconde étape, de l'ordre de $1/k_2$ soit environ une centaine de minutes : la transformation peut être considérée comme achevée au bout d'un laps de temps de l'ordre de cinq à six fois ce temps de demi réaction, soit de 500 à 600 minutes, comme le montre la courbe de gauche de la figure 2.9.

En ce qui concerne les vitesses :

- pendant la première partie de l'évolution, si nous négligeons la présence de **D**, nous considérons que seul l'intermédiaire **C** se forme au détriment de **A** et **B**. Ainsi, la vitesse r_1 de disparition de **A** est, dans ce modèle simplifié, égale à la vitesse d'apparition de **C**. On néglige devant r_1 la vitesse r_2 de disparition de **C** du fait de la faible constante de vitesse (la réaction est difficile).
- pendant la seconde partie de l'évolution, la concentration en **A** est négligeable et nous négligeons la vitesse r_1 devant la vitesse r_2 qui devient à la fois la vitesse de disparition de **C** et la vitesse d'apparition de **D**. **L'étape qui détermine la formation du produit final est donc la plus difficile, c'est-à-dire celle dont la constante de vitesse est la plus petite.**

Il ressort de cette étude que la vitesse de disparition du réactif limitant n'a absolument rien à voir avec la vitesse d'apparition du produit final !

2.4.3.2 Second cas : la formation de l'intermédiaire est beaucoup plus difficile que sa disparition

Rappelons que dans ce cas, la constante de vitesse de la réaction de formation de l'intermédiaire est beaucoup plus petite que la constante de vitesse de la réaction de disparition d'icelui.

Les courbes d'évolution temporelle des différentes concentrations molaires sont représentées figure 2.10, à gauche. À droite figure la représentation agrandie de la variation temporelle de la concentration molaire de l'intermédiaire : bien noter la différence d'échelle ! Les calculs ont été menés en prenant $k_1 = 0,010 \text{ min}^{-1}$ et $k_2 = 10^2 \times k_1$.

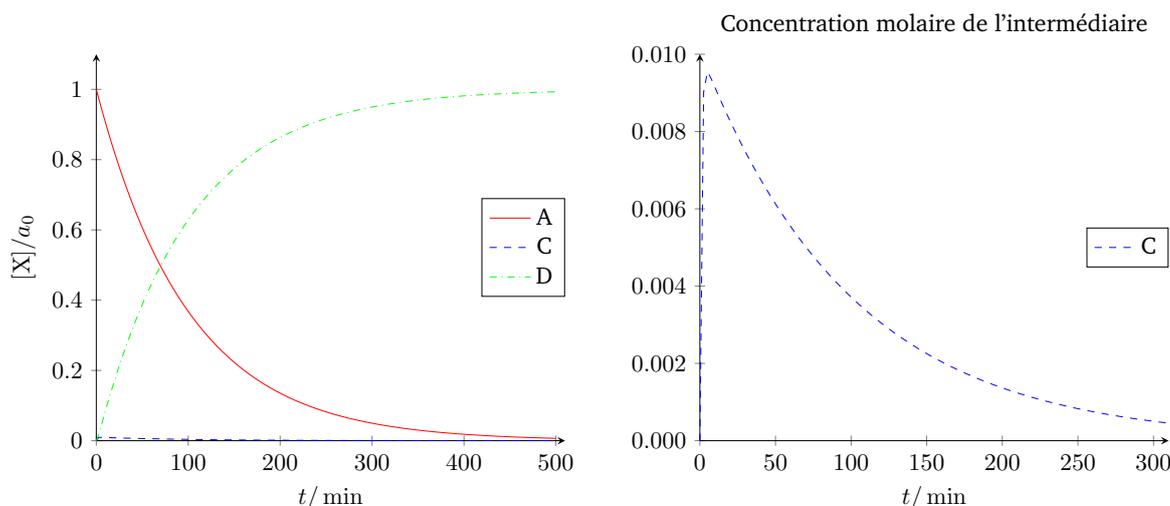


FIGURE 2.10 – Processus de disparition plus facile que processus de formation

Dans ces conditions, on observe que, hormis pour des temps de contact très faibles (à $t = 2 \text{ min}$, de l'ordre de 2 % du temps de demi disparition du produit de départ, la concentration en produit final a déjà dépassé celle de l'intermédiaire), la concentration en intermédiaire **C** peut être négligée devant celle du produit final et celle du réactif limitant (cela est toujours vrai, même au bout de 15 temps de demi réaction de disparition de **A**!).

En première approximation, on peut donc considérer que le schéma réactionnel se ramène à celui de la transformation de **A** en **D**. Ainsi la vitesse d'apparition de **D** devient-elle pratiquement égale à celle de disparition de **A**, c'est-à-dire encore une fois celle de l'étape la plus difficile, de plus faible constante de vitesse.

☞ REMARQUE – La conservation de la matière permet d'écrire que la somme des concentrations molaires en **A**, en **C** et en **D** est constante et égale à a_0 . Si nous dérivons cette relation par rapport au temps, compte tenu de la remarque précédente, nous en déduisons que la vitesse globale d'apparition de l'intermédiaire est nulle, ce qui revient à écrire la relation :

$$r_1 = r_2$$

Les deux vitesses de réaction sont donc égales, en dépit du fait que l'une (la formation de l'intermédiaire) est difficile et l'autre (sa disparition) est facile. Il est donc faux de dire que l'une des réactions est lente et l'autre rapide, elles ont la même vitesse en première approximation !

Cette observation a permis à Max BODENSTEIN de proposer en 1913 l'approximation dite « de l'état stationnaire » (ou encore « principe de l'état quasi stationnaire ») qui permet de résoudre approximativement les équations cinétiques dans le cas des mécanismes où l'intermédiaire réactionnel ne s'accumule pas [*Z. physik. Chem.* **1913**, 85, 329]

*
* *